



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Vânia Medon

Estudo do efeito da incorporação de reciclado nas propriedades mecânicas, óticas e de superfície, de componentes usados em interiores de automóveis processados em PC e ABS/PC



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Vânia Medon

Estudo do efeito da incorporação de reciclado nas propriedades mecânicas, óticas e de superfície, de componentes usados em interiores de automóveis processados em PC e ABS/PC

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação da
Doutora Clara Cramez

DECLARAÇÃO

Nome: Vânia Patrícia Silva Medon

Endereço eletrónico: a54062@alunos.uminho.pt

Título da tese de mestrado: Estudo do efeito da incorporação de reciclado nas propriedades mecânicas, óticas e de superfície, de componentes usados em interiores de automóveis processados em PC e ABS/PC.

Orientador: Doutora Clara Cramez

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Gostaria de expressar os mais sinceros agradecimentos às várias pessoas que, de forma direta ou indireta, deram o seu contributo para a concretização deste projeto.

À minha orientadora, Doutora Clara Cramez um agradecimento especial pelo conhecimento que me transmitiu e pelos conselhos e sugestões sempre oportunos.

Ao Doutor Fernando Moura Duarte pela disponibilidade, boa disposição, otimismo e espírito de incentivo que sempre me transmitiu.

À minha orientadora de empresa, Engenheira Maria do Céu Bastos, pelo espírito de incentivo, disponibilidade, boa disposição e toda a confiança depositada em mim.

À Delphi Automotive Systems Braga, em especial ao Sr. Macedo, por me ter proporcionado as facilidades necessárias para a execução deste projeto.

Ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho por ter tornado possível este projeto e pela simpatia que, em todas as ocasiões alguns dos seus elementos me manifestaram.

À minha família por estar sempre presente, pelo incentivo e carinho que sempre me deram ao longo de todo o meu percurso académico.

A todos, um sincero e profundo obrigado!

Resumo

A ascensão espiral do custo das resinas plásticas, pressionada pelas constantes flutuações do preço do petróleo no mercado internacional, torna cada vez mais necessário a otimização do seu uso. Parte significativa desta otimização passa pela utilização de material reciclado.

A reciclagem primária de material plástico apresenta muitas vantagens quando comparada a outro tipo de processos, como os baixos custos e a possibilidade de aplicar técnicas convencionais e equipamentos comuns. Desta forma a reciclagem de materiais é amplamente usada no reaproveitamento de resíduos resultantes do processamento industrial de plásticos. No entanto, durante o reprocessamento de um polímero a degradação causada pelo calor, oxigénio e elevadas taxas de corte pode ocorrer induzindo a perda de propriedades físicas e qualidades funcionais do material.

Neste contexto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo estudar com base em diferentes técnicas experimentais, as alterações de propriedades que ocorrem durante o reprocessamento de peças moldadas por injeção. Para o efeito foram utilizadas misturas de material virgem e reciclado de dois tipos de policarbonato e um ABS/PC.

As análises efetuadas permitiram comprovar a predominância de mecanismos de cisão de cadeia traduzidos pela diminuição de massa molecular em todos os materiais estudados. Estas são consequência de reações termo oxidativas associadas ao ambiente termo mecânico imposto durante o processo de reciclagem primária.

Foi também possível verificar que o ABS/PC é menos sensível à variação de massa molecular do que o PC. Propriedades como a resistência ao impacto, deformação de rotura ou tensão superficial são menos afetadas pela variação da massa molecular do que nos restantes materiais estudados.

O trabalho permitiu ainda concluir que a reciclagem primária destes materiais, quando efetuada de acordo com protocolos adequados, traduz -se numa diminuição pouco significativa das suas propriedades.

Abstract

The spiraling rise in the cost of plastic resins, pressed by the constant fluctuations in the oil price in the international market becomes increasingly necessary to optimize its use. Significant part of this optimization involves the use of recycled material.

The primary recycling of plastics material has many advantages when compared to other types of processes. These are the low costs as well as the possibility to apply conventional techniques and common equipment. Thus the recycling of materials is widely used in the reuse of waste from the industrial plastics. However, during the reprocessing of a polymer degradation caused by heat, oxygen and high shear rates can occur inducing the loss of physical and functional qualities of the material.

In this context the present master thesis aims to study, based on different experimental techniques, the property changes that occur during the reprocessing of injection molded parts. For this purpose mixtures of virgin and recycled material of two types of polycarbonate and one ABS / PC were used.

The analysis performed allowed to show the predominance of chain scission degradation mechanisms, reflected by a decrease in the molecular weight of all the materials studied. These result from thermo-oxidative reactions caused by the thermo-mechanical environment during the primary recycling process.

It has also been possible to verify that the ABS / PC is, of the three materials, the least sensitive to variation in molecular weight. Properties such as impact resistance, strain at break or surface tension are not so affected by the variation of this property as with the other materials studied.

It was also concluded that primary recycling, when performed using proper procedures, leads to minor decrease in the properties of the PC 's and ABS/PC studied.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Abreviaturas	xiii
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xix
Capítulo 1- Introdução	1
1.1. Enquadramento da Reciclagem na Industria Automóvel	3
1.2. Objetivos.....	7
1.3 Conteúdo da dissertação	7
Capítulo 2- Estado da Arte.....	11
2.1. Reciclagem primária.....	13
2.1.1. Efeitos degradativos resultantes do Processo de Reciclagem Primária	18
2.1.1.1.Policarbonato.....	19
2.1.1.2. ABS.....	21
2.2. Pintura de termoplásticos.....	22
2.2.1. Influência da tensão superficial na adesão tinta/substrato.....	24
Capítulo 3- Técnicas e Procedimento Experimental.....	27
3.1. Skoda25	29
3.1.1. Blenda	30
3.1.2. Teclas	31
3.1.3. Moldações.....	33
3.2. Procedimento de reciclagem primária.....	35

3.3. Simulação do processo de reciclagem primária	38
3.3.1. Separação de jitos e sistemas de alimentação do processo produtivo	39
3.3.2. Granulação.....	39
3.3.3. Secagem do material.....	39
3.3.4. Injeção do material granulado.....	40
3.3.5. Repetição das etapas anteriores	40
3.3.6. Mistura dos materiais	41
3.4. Caracterização das moldações	43
3.4.1. Caracterização Reológica.....	47
3.4.1.1.Índice de fluidez (MFI - Melt Flow Index).....	47
3.4.2. Caracterização Ótica	47
3.4.2.1. Medição do brilho.....	47
3.4.2.2. Medição da transmitância.....	48
3.4.2.3. Índice de amarelecimento- Yellow Index.....	49
3.4.3.Caracterização da superfície.....	49
3.4.3.1. Medição do ângulo de contacto.....	49
3.4.3.2. Avaliação da pintura (TL226).....	50
3.4.4.Caracterização química/ estrutural.....	52
3.4.4.1.Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier – FTIR	52
3.4.5.Caracterização mecânica	53
3.4.5.1. Resistência à tração tração.....	53
3.4.5.2. Resistência ao impacto.....	54
3.4.6. Controlo dimensional.....	54
3.4.6.1. Índices de desempenho (Pp e Ppk).....	54
Capítulo 4- Análise e discussão dos resultados.....	57
4.1. Blenda Skoda25.....	60

4.1.1. Caracterização reológica.....	61
4.1.1.1.Índice de fluidez (MFI – Melt flow index).....	61
4.1.2. Caracterização ótica.....	64
4.1.2.1. Medição do Brilho.....	64
4.1.3. Caracterização de superfície.....	65
4.1.3.1. Ângulo de contacto.....	65
4.1.3.2. Ensaio TL226.....	67
4.1.4. Caracterização mecânica.....	68
4.1.4.1. Resistência a tração em provetes normalizados.....	69
4.1.4.2. Resistência à tração em provetes retirados da blenda Skoda25.....	72
4.1.4.3. Resistência ao impacto.....	74
4.1.5. Controlo dimensional.....	76
4.1.5.1. Índices de desempenho.....	76
4.2. Teclas Skoda25.....	80
4.2.1. PC translúcido.....	80
4.2.1.1.Caracterização reológica.....	80
4.2.1.1.1.Índice de fluidez.....	80
4.2.1.2.Caracterização ótica.....	83
4.2.1.2.1. Índice de amarelecimento (Yellow Index).....	83
4.2.1.2.2. Transmitância.....	86
4.2.1.3.Caracterização da superfície.....	89
4.2.1.3.1. Ângulo de contacto.....	89
4.2.1.4.Caracterização química/ estrutural.....	91
4.2.1.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier-FTIR.....	91
4.2.2. PC opaco.....	93
4.2.2.1.Caracterização reológica.....	93
4.2.2.1.1. Índice de fluidez.....	93
4.2.2.2.Caracterização mecânica.....	96
4.2.2.2.1. Resistência à tração.....	86

4.2.2.2. Resistência ao impacto.....	99
4.2.3. Controlo dimensional.....	100
4.3. Efeito da alteração de massa molecular provocada pela degradação nas propriedades mecânicas	104
4.4. Efeito da alteração de massa molecular provocada pela degradação na tensão superficial dos materiais.....	106
Capítulo 5- Conclusão	107
Capítulo 6- Propostas para trabalhos futuros	113
Capítulo 7- Referências bibliográficas.....	117

Abreviaturas

SAM	Anidrido maleico de estireno (do inglês <i>Styrene maleic anhydride</i>)
bar:	Bar (pressão)
ABS:	Copolímero de acrilonitrilo, butadieno e estireno (do inglês <i>Acrylonitrile butadiene styrene</i>)
SAN:	Copolímero de acrilonitrilo e estireno (do inglês <i>Styrene acrylonitrile</i>)
ASA:	Copolímero de acrilonitrilo, estireno e acrilato (do inglês <i>Acrylonitrile Styrene Acrylate</i>)
ε_{ced}:	Deformação de cedência
ε_{rot}:	Deformação de rotura
FTIR:	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>)
k:	Fração de material virgem na mistura
g:	Gramas
(°):	Graus
°C:	Graus Centígrados
h:	Horas
YI:	Índice de amarelecimento (do inglês <i>Yellow Index</i>)
MFI:	Índice de fluidez (do inglês <i>Melt Flow Index</i>)
MPa:	Mega Pascal
m:	Metros
mm:	Milímetros
min:	Minutos
nN:	Nano Newton
n:	Número de ciclos de processamento
PB:	Polibutileno (do inglês <i>Polybutylene</i>)
POM:	Poli (óxido de metileno) ou poliacetal (do inglês <i>Polyoxymethylene</i>)
PA:	Poliamida (do inglês <i>Polyamide</i>)
PBT:	Poli (tereftalato de butileno) (do inglês <i>Polybutylene terephthalate</i>)
PC:	Policarbonato (do inglês <i>Polycarbonate</i>)

PVC:	Poli (cloreto de vinilo) (do inglês <i>Polyvinyl chloride</i>)
UP:	Poliéster insaturado (do inglês <i>Unsaturated polyester</i>)
PE:	Poliétileno (do inglês <i>Polyethylene</i>)
HDPE:	Poliétileno de alta densidade (do inglês <i>High-density polyethylene</i>)
PPE:	Polifenil éter (do inglês <i>Polyphenyl ether</i>)
PMMA:	Poli (metacrilato de metilo) (do inglês <i>Poly(methyl methacrylate)</i>)
PP:	Polipropileno (do inglês <i>Polypropylene</i>)
PET:	Politereftalato de etileno (do inglês <i>Polyethylene terephthalate</i>)
PU:	Poliuretano (do inglês <i>Polyurethane</i>)
Pn:	Propriedade da mistura ao fim de n ciclos de processamento
kg:	Quilograma
kJ:	Quilojoule
s:	Segundos
σ_{ced}:	Tensão de cedência
σ_{rot}:	Tensão de rotura
Mt:	Um milhão de toneladas (do inglês <i>Megatonne</i>)
UG:	Unidade de brilho (do inglês <i>Units Gloss</i>)

Índice de figuras

Figura 1. Tratamento dos resíduos plásticos resultantes do setor automóvel na União Europeia-27, Noruega e Suíça, 2008 (Mt). [3]	4
Figura 2. Esquema ilustrativo das várias etapas seguidas na presente dissertação de mestrado	9
Figura 3. Diminuição da massa molecular do policarbonato em função do número de ciclos (12).....	15
Figura 4. Curvas de degradação de resistência ao impacto e MFI [10].	16
Figura 5. Diagrama esquemático do ciclo de processamento de um polímero [10].	16
Figura 6. Ângulos de contacto (a) sem pré tratamento, (b) e com pré tratamento de plasma (54).....	24
Figura 7. Auto rádio <i>Skoda25</i>	29
Figura 8. Blenda do auto rádio <i>Skoda 25</i>	30
Figura 9. Teclas do auto rádio <i>Skoda 25</i>	32
Figura 10. Provete normalizado para ensaios de tração	34
Figura 11. Provete normalizado para ensaios de impacto	34
Figura 12. Placas usados para ensaios óticos e superficiais.....	35
Figura 13. Procedimento de reciclagem primária utilizado para se conseguir material com diferentes ciclos de processamento.....	39
Figura 14. Blenda <i>Skoda 25</i> a) zona exterior da blenda, b) zona interior da blenda	44
Figura 15. Teclas <i>Skoda 25</i>	45
Figura 16. Técnicas de caracterização usadas na avaliação das propriedades dos diferentes materiais	46
Figura 17. Posição do medidor de brilho nas diferentes zonas da amostra onde foi medido o brilho	48
Figura 18. Ângulo de contacto numa superfície (37).	50
Figura 19. Ilustração da colocação das gotas de água nos ensaios de ângulo de contacto.....	50
Figura 20. Variação do índice de fluidez do ABS/PC Bayblend T65 XF com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	61
Figura 21. Dependência do MFI do ABS/PC com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	63

Figura 22. Valor do brilho do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado..	64
Figura 23. Ângulo de contacto de uma gota de água destilada no ABS/PC a) sem incorporação de material reciclado, b) com 25% de material reciclado.....	65
Figura 24. Tensão superficial do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado	66
Figura 25. Resultados TL 226: Croscut test e resistência a riscos em a) condições normais; após ensaio de: b) resistência à temperatura (envelhecimento térmico) c) resistência às Intempéries (clima constante com condensação de água) d) resistência ao envelhecimento (envelhecimento por hidrólise) e) resistência a cremes.....	67
Figura 26. Tensão de cedência do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado	69
Figura 27. Deformação de cedência do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado	70
Figura 28. Tensão de rotura do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado.....	71
Figura 29. Deformação de cedência do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado	72
Figura 30. Força máxima suportada pelo ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado (provetes retirados da peça moldada - blenda).	73
Figura 31. Alongamento sofrido pelo ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado (provetes retirados da peça moldada - blenda)	74
Figura 32. Variação da resistência ao impacto do ABS/PC virgem e incorporado com 25% de material reciclado	75
Figura 33. Zona M12 da blenda Skoda 25.....	76
Figura 34. Gráfico da posição e distribuição dos valores obtidos para a dimensão M12 da blenda	77
Figura 35. Zona da blenda correspondente à dimensão J8	78
Figura 36. Gráfico correspondente à posição e distribuição dos valores obtidos na medição M8 da blenda	79
Figura 37. Variação do índice de fluidez do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	81
Figura 38. Dependência do MFI do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	82
Figura 39. Variação do índice de amarelecimento do PC translúcido com o número de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	83

Figura 40. Dependência do índice de amarelecimento do PC translúcido com o n° de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	84
Figura 41. Variação do índice de amarelecimento do PC translúcido com o teor de reciclado	85
Figura 42. Variação da transmitância do PC translúcido com o n° de ciclos de processamento, para k=0 (sem incorporação de material virgem).....	86
Figura 43. Dependência da transmitância do PC translúcido com o n° de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)	87
Figura 44. Variação da transmitância do PC translúcido com o teor de reciclado.....	88
Figura 45. Evolução do ângulo de contacto do PC translúcido, a) virgem, b) com 10% de material reciclado, c) com 25% de material reciclado, d) com 50% de material reciclado.....	89
Figura 46. Variação da tensão superficial em função da percentagem de material reciclado..	90
Figura 47. Espectro de FTIR para o PC translúcido virgem (k=1,00) e respetivas misturas estudadas, com adição de 10%, 25% e 50% de reciclado (k=0,90, k=0,75 e k=0,50 respetivamente).....	92
Figura 48. Variação do índice de fluidez do PC opaco com o n° de ciclos de processamento, para k=0 (sem incorporação de material virgem).....	94
Figura 49. Curva de degradação do MFI do PC opaco com o n° de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem).....	95
Figura 50. Variação da tensão de cedência do PC opaco com o teor de reciclado	96
Figura 51. Variação da deformação de cedência do PC opaco com o teor de reciclado.....	97
Figura 52. Variação da tensão de rotura do PC opaco com o teor de reciclado.....	98
Figura 53. Variação da deformação de rotura do PC opaco com o teor de reciclado	99
Figura 54. Variação da resistência ao impacto do PC opaco com o teor de reciclado.....	100
Figura 55. Zona da tecla que corresponde à dimensão F8.....	101
Figura 56. Posição e distribuição dos valores obtidos na medição da dimensão F8 das teclas	102
Figura 57. Zona da tecla correspondente à dimensão G9.	103
Figura 58. Posição e distribuição dos valores obtidos na medição da zona G9 das amostras	104
Figura 59. Variação da resistência ao impacto com o índice de fluidez do PC opaco e do ABS/PC respetivamente	105
Figura 60. Variação da deformação de rotura com o índice de fluidez do PC opaco e do ABS/PC respetivamente	105

Figura 61. Variação da tensão superficial em função do índice de fluidez do ABS/PC e do PC
translúcido respetivamente 106

Índice de tabelas

Tabela 1. Polímeros usados num automóvel comum [3]	3
Tabela 2. Tensão superficial de alguns materiais [28]	23
Tabela 3. Propriedades do ABS/PC Bayblend T65 XF black [34]	30
Tabela 4. Condições de processamento utilizadas na moldação por injeção da blenda <i>Skoda25</i>	31
Tabela 5. Propriedades dos materiais que compõem as teclas <i>Skoda25</i> [36] [37].....	32
Tabela 6. Condições de processamento utilizadas na moldação por injeção das teclas <i>Skoda25</i>	33
Tabela 7. Fórmula utilizada para calcular as diferentes frações de material correspondente a cada ciclo de processamento.....	36
Tabela 8. Percentagens das frações individuais da mistura utilizada na injeção da blenda <i>Skoda25</i> (n= 1-4), com a contribuição de 75% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,25$).....	37
Tabela 9. Percentagens das frações individuais de PC translúcido usado na injeção das teclas <i>Skoda25</i> (n= 1-7), com a contribuição de 50% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,50$).....	37
Tabela 10. Percentagens das frações individuais de PC opaco usado na injeção das teclas <i>Skoda25</i> (n= 1-10), com a contribuição de 40% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,60$).....	38
Tabela 11. Misturas produzidas durante o processo de reciclagem primária	41
Tabela 12. Resultados obtidos na caracterização da blenda <i>Skoda25</i>	60
Tabela 13. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do ABS/PC)	63
Tabela 14. Resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contacto e respetivos valores de tensão superficial do ABS/PC	66
Tabela 15. Resultados obtidos nos ensaios de tração ao ABS/PC, virgem e com 25% de material reciclado	69
Tabela 16. Valores de Pp e Ppk obtidos na zona M12 da blenda.....	77
Tabela 17. Valor de Pp e Ppk obtidos para a dimensão J8 da blenda	78
Tabela 18. Resultados obtidos na caracterização do PC translúcido	80

Tabela 19. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do PC translúcido).....	82
Tabela 20. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (índice de amarelecimento do PC translúcido).....	84
Tabela 21. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (transmitância do PC translúcido)	87
Tabela 22. Resultados obtidos nos ensaios de contacto em substratos de PC translúcido com diferentes percentagens de material reciclado e respetivas tensões superficiais.	90
Tabela 23. Resultados obtidos na caracterização do PC opaco.....	93
Tabela 24. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do PC opaco)	95
Tabela 25. Resultados obtidos durante o ensaio de tração.....	96
Tabela 26. Valor de Pp e Ppk obtidos para a zona F8	101
Tabela 27. Valor de Pp e Ppk correspondentes à zona G9 das teclas	103

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento da Reciclagem na Indústria Automóvel

A produção à escala industrial de polímeros sintéticos (plásticos) em meados do século XX proporcionou um aumento do seu consumo e produção [1]. A sua excelente relação entre custo e propriedades, especialmente as específicas, a facilidade de processamento e a sua versatilidade, fez com que a incorporação dos plásticos em múltiplas aplicações de uso comum e de engenharia fosse determinante, quer substituindo materiais tradicionais, quer induzindo novas utilizações, até aí impossíveis [2].

Os plásticos são usados em automóveis pela sua resistência ao impacto e corrosão mas mais importante pelo seu baixo peso e baixo custo. São utilizados numa vasta gama de componentes e funções de automóveis, a maioria deste encontra-se no interior do veículo seguido pela carroçaria. Em média a soma deste material corresponde a cerca de 9 a 12% do peso do veículo ou cerca de 150 a 180 kg, dos quais cerca de 20% é material compósito (matriz polimérica reforçada com outro material, por exemplo fibras de vidro).

Os tipos de plásticos mais comuns usados no setor automóvel são PP, PE, PU e PVC, comuns em para-choques e painéis de controlo, representando cerca de 41% de todo o plástico automóvel.

Na tabela 1 estão representadas algumas aplicações dos principais polímeros encontrados na indústria automóvel. Muitos componentes podem ser fabricados a partir de diferentes tipos de plásticos e o PP pode ser utilizado praticamente em todos eles.

Tabela 1. Polímeros usados num automóvel comum [3]

Componente	Tipo de plástico	Peso médio por carro (Kg)
Para-choques	PP, ABS, PC/PBT	10
Assentos	PU, PP, PVC, ABS, PA	13
Painel de instrumentos	PP, ABS, SMA, PPE, PC	7
Sistema de combustível	HDPE, POM, PA, PP, PBT	6
Corpo (incluindo painéis)	PP, PPE, UP	6
Componentes do capô	PA, PP, PBT	9
Acabamentos interiores	PP, ABS, PET, POM, PVC	20
Componentes elétricos	PP, PE, PBT, PA, PVC	7
Acabamentos exteriores	ABS, PA, PBT, POM, ASA, PP	4

Iluminação	PC, PBT, ABS, PMMA, UP	5
Estofamento	PVC, PU, PP, PE	8
Recipientes para líquidos	PP, PE, PA	1

A indústria automóvel corresponde atualmente a uma grande parte do mercado de plásticos existindo por parte destas um crescente interesse no investimento em processos de reciclagem [4].

Só em 2008, na União Europeia, Suíça e Noruega geraram-se 1.247 Mt de resíduos plásticos resultantes da indústria automóvel. Destes, 0,996 Mt (79,8%) foram eliminados e 0,251 Mt (20,1%) foram recuperados através dos diversos processos de reciclagem, figura 1 [3].

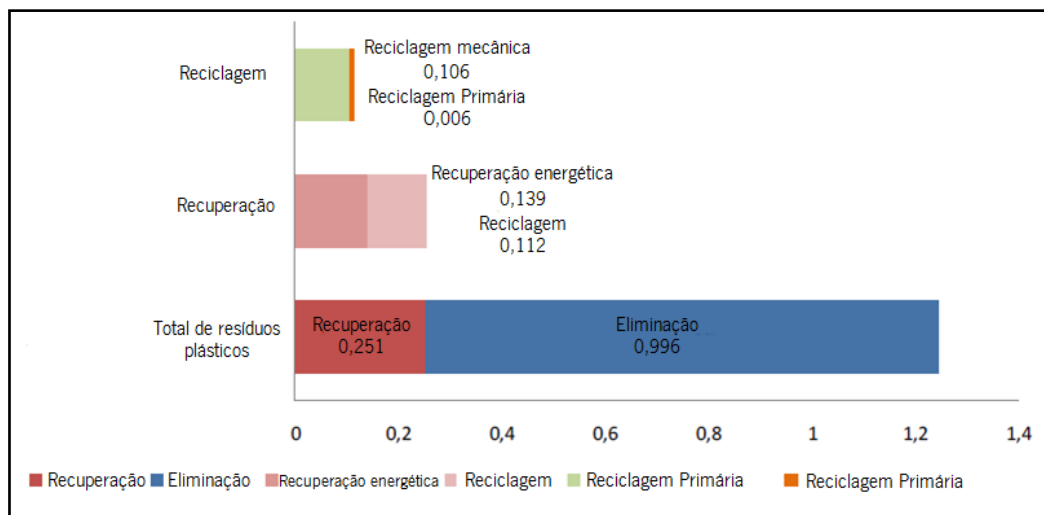


Figura 1. Tratamento dos resíduos plásticos resultantes do setor automóvel na União Europeia-27, Noruega e Suíça, 2008 (Mt) [3]

De acordo com o tipo de produto obtido, do processo de reciclagem e da percentagem de valor económico recuperado, as diferentes tecnologias de reciclagem podem ser classificadas da seguinte forma:

Reciclagem primária: este tipo de reciclagem, também designada por reprocessamento, consiste na conversão de resíduos da indústria de plásticos, através de métodos de processamento padrão, em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens [5] [6]. Por exemplo, jitos e sistemas de alimentação que são novamente introduzidas no processamento.

É um processo economicamente atrativo e razoavelmente simples em termos

tecnológicos. É normalmente praticada pelo próprio produtor ou transformador, ou por empresas reprocessadoras independentes vocacionadas para o efeito.

De modo a que os resíduos plásticos possam ser reprocessados dando origem a novos produtos, estes devem ser mantidos separados e limpos para posteriormente serem reduzidos ao tamanho da resina virgem, operação realizada em granuladores. Após granulado, o material é reutilizado sozinho ou misturado com o polímero virgem.

Reciclagem secundária: também conhecida por reciclagem mecânica, consiste na conversão dos plásticos contidos nos resíduos sólidos urbanos, por exemplo em embalagens, por um processo ou uma combinação de processos, em produtos que geralmente possuem menor exigência que os produtos obtidos com polímero virgem.

Os resíduos plásticos gerados em diferentes setores de atividade apresentam potencialidades de reciclagem diferentes, dependendo da maior ou menor contaminação dos resíduos, das suas características, da quantidade disponível, da homogeneidade, dos diferentes tipos de materiais envolvidos e dos mercados existentes para os produtos finais.

Reciclagem terciária: tem como base a despolimerização, gerando oligómeros, monómeros e substâncias de baixa massa molecular, que poderão passar por nova polimerização, processamento, industrialização e uso.

Este tipo de reciclagem, também conhecida por reciclagem química, tem como objetivo a produção de agentes químicos de valor a partir de resíduos de materiais poliméricos através de processos economicamente viáveis. Poderá constituir um complemento ou alternativa à reciclagem material de resíduos plásticos.

Os escassos processos comerciais existentes, de relativa complexidade tecnológica e com aplicabilidade normalmente restrita a determinados tipos de materiais, requerem um elevado investimento de capital que dificulta uma maior aceitação prática.

A reciclagem terciária afigura-se como uma solução menos desenvolvida e mais difícil que a reciclagem de materiais.

Reciclagem quaternária ou incineração: consiste na incineração controlada de resíduos poliméricos, visando o aproveitamento do seu conteúdo energético [7].

Este processo, também denominado como reciclagem energética aparece teoricamente depois de esgotadas as possibilidades de reciclagem de material. Mesmo assumindo esta hipótese haverá um limite finito para o tempo de vida útil de um produto que eventualmente se encontrará de tal forma degradado que o aproveitamento da capacidade calorífica restante será

a única opção disponível.

A incineração, como processo complementar à reciclagem material e química é aconselhável em casos em que grandes quantidades de resíduos de plástico podem ser recolhidos, mas a sua separação de acordo com o tipo de material é difícil ou mesmo impossível.

A taxa global de reciclagem de resíduos resultantes da indústria automóvel é de 9% na União Europeia, cerca de 8,5% corresponde a processos de reciclagem mecânica e menos de 0,5% a processos de reciclagem primária. A correspondente taxa de recuperação representa 20,1% dos resíduos, figura 1 [3].

Apesar dos baixos valores relativos à reciclagem primária do material resultante da indústria automóvel, esta técnica é aquela que apesar dos evidentes benefícios ambientais se justifica essencialmente pelas suas vantagens económicas. É portanto nela que a Delphi Automotive Systems Portugal, S.A., sediada em Braga, se tem focado com o objetivo de manter a competitividade e maximizar lucros de mercado uma vez que os resíduos gerados em cada moldação são uma parte significativa do material transformado.

O processo de reciclagem primária iniciou-se na empresa com o Bracket, um componente do display da Opel, injetado com ABS/PC de cor preta. Este é um componente interior não visível, por isso no estudo do efeito da incorporação de material reciclado só foram testadas propriedades mecânicas e dimensionais.

Os ensaios realizados demonstraram que a introdução de 25% de reciclado não afeta negativamente as propriedades do produto obtido [8].

Tendo em conta o volume anual de vendas, 120.000 unidades, e os custos que a empresa terá a reprocessar este material, 528€/ano, a redução de custos associada à produção deste componente será de 14.784 €/ano.

Perante estes valores a Delphi pretende dar continuidade ao projeto e testar o efeito da incorporação de reciclado em componentes onde o aspeto visual é uma propriedade a considerar.

Para o efeito será adicionado material reprocessado em materiais que após processados serão submetidos ao processo de pintura. Dependendo do efeito deste na mistura diferentes percentagens podem vir a ser adicionadas ao produto final.

Caso se incorpore percentagens que correspondem ao refugo gerado em cada moldação a empresa terá um lucro de cerca de 22.783,68 € tendo em conta o volume anual de vendas,

180.000 unidades, e o custo de reciclar os três diferentes tipos de materiais, 943,20€.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo incorporar material reciclado no mais recente auto rádio desenvolvido pela *Skoda*, garantindo o bom funcionamento e desempenho do produto com redução de custos. Para tal, será necessário:

- Simular o processo de reciclagem primária;
- Obter misturas de ABS/PC com 25% de material reciclado;
- Obter misturas de dois tipos de PC com diferentes percentagens de material reciclado (10%; 25% e 50%/60%);
- Estudar a influência das diferentes percentagens de reciclado no comportamento mecânico e nas propriedades óticas e de superfície do ABS/PC e nos dois tipos de PC;
- Relacionar as propriedades obtidas experimentalmente com modelos teóricos capazes de prever a perda de propriedade com o número de processamentos.
- Selecionar qual a percentagem de reciclado a incorporar em cada um dos materiais de forma a não influenciar as propriedades do produto final.

1.3 Conteúdo da dissertação

A presente dissertação de mestrado encontra-se dividida em 7 capítulos. Seguidamente é abordada, de forma generalizada, o conteúdo abrangido em cada um deles.

No capítulo 1, *Introdução*, é feito um enquadramento à reciclagem na indústria automóvel, são mencionados os objetivos do trabalho e é apresentado ainda um esquema ilustrativo com o procedimento seguido para a sua concretização.

No capítulo 2, *Estado de arte*, encontra-se a revisão literária baseada fundamentalmente na reciclagem primária e nas suas consequências sobre os materiais a estudar, ABS/PC e PC.

No capítulo 3, *Técnicas e procedimento experimental*, é apresentada a metodologia seguida até à obtenção de amostras com diferentes percentagens de reciclado e descritas as técnicas utilizadas para a caracterização das mesmas.

O capítulo 4, *Análise e discussão de resultados*, é dedicado à análise do efeito das diferentes percentagens de reciclado em ambos os materiais assim como à sua discussão.

No capítulo 5, *Conclusões*, são expostas as principais conclusões do trabalho e

indicadas as percentagens de material reciclado mais adequadas para adicionar a cada polímero virgem.

No capítulo 6, *Propostas para futuros trabalhos*, são propostos eventuais trabalhos que podem surgir na continuidade ou no aperfeiçoamento da presente dissertação.

O capítulo 7 *Referências bibliográficas* como o próprio nome indica é onde se encontram as referências bibliográficas referentes ao trabalho em questão.

A figura 2 apresenta um esquema ilustrativo do trabalho realizado na presente dissertação de mestrado. Nele estão incluídas as principais funções desempenhadas, assim como as técnicas de processamento e de caracterização utilizadas.

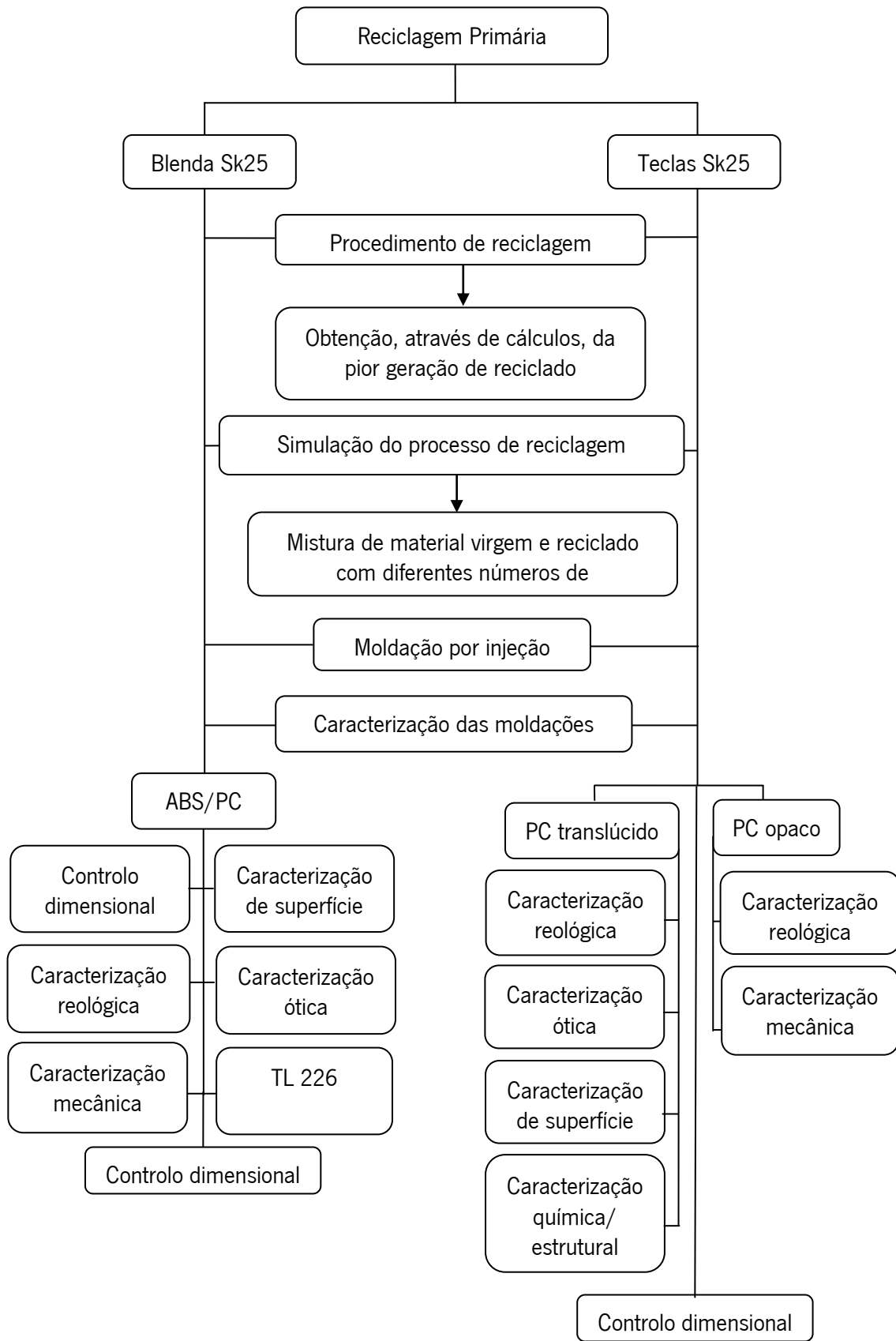


Figura 2. Esquema ilustrativo das várias etapas seguidas ao longo da presente dissertação de mestrado

Capítulo 2

Estado da Arte

Na indústria de injeção de termoplásticos enormes quantidades de material são geralmente desperdiçadas em peças com defeito e com material que sobra de cada ciclo de moldação. A sua recuperação através do reprocessamento é justificado do ponto de vista económico especialmente tendo em conta o preço elevado dos termoplásticos de engenharia usados hoje em dia.

No entanto apesar do interesse crescente por parte das empresas do setor automóvel por este tipo de reciclagem, designado como reciclagem primária, há o problema de ocorrer degradação durante o reprocessamento do material.

A degradação ocorre porque polímeros de elevado desempenho, como o PC ou o ABS, requerem elevadas temperaturas de processamento estando facilmente expostos a processos de degradação que afetam negativamente as suas propriedades. Este facto complica a reutilização do material, tornando-se de grande interesse estudar de que forma é que a percentagem a incorporar e o número de processamentos afetam as propriedades de cada peça e assim assegurar a qualidade dos produtos finais. Apesar do interesse crescente que este tema tem despertado, observam-se no mercado diversos problemas relativos à baixa qualidade dos produtos finais.

Neste sentido vários estudos têm sido publicados ao longo dos últimos anos. No entanto, estes focam-se unicamente nas propriedades mecânicas e reológicas dos materiais. Nenhum deles inclui a análise de peças finais, testa-se apenas o efeito do reprocessamento em diferentes tipos de matérias-primas.

Graças à estrutura molecular linear dos polímeros termoplásticos estes podem ser repetidamente fundidos para processamento e em seguida arrefecidos. No entanto, as suas moléculas são facilmente sujeitas a degradação térmica, oxidativa e mecânica durante o processamento.

O fenómeno de degradação não resulta apenas em fragilidade e deterioração das propriedades mecânicas dos polímeros, mas também diminui a estabilidade dimensional e restringe as aplicações dos produtos finais [9].

2.1. Reciclagem primária

A reciclagem primária de termoplásticos é um processo comum na indústria de plásticos, realizada através de operações de processamento padrão e resíduos homogéneos não contaminados, para produzir peças com propriedades semelhantes às dos produtos das quais

derivam [10]. De todos os processos de reciclagem esta é que tem uma real justificação económica independentemente de razões ambientais. É também aquela que tem sido objeto de uma abordagem científica mais profunda, quer ao nível dos processos degradativos, que condicionam a qualidade dos seus produtos resultantes, quer ao nível de modelação matemática.

Nesta técnica, aproveitam-se materiais não misturados ou contaminados e pouco degradados, como rebarbas e sistemas de alimentação produzidos durante o processamento, bem como peças não conformes para produzir peças com características e desempenho equivalentes às obtidas a partir de polímero virgem [1].

Como já foi referido os termoplásticos podem ser sujeitos a processos sucessivos de aquecimento, fluidificação, arrefecimento e solidificação mantendo mais ou menos as mesmas propriedades, são também os únicos cujos resíduos se podem reprocessar sequencialmente.

A reciclagem primária representa uma significativa vantagem económica, uma vez que utiliza basicamente as mesmas tecnologias que o processamento. As matérias-primas constituem por vezes 80% do custo de uma peça, e os resíduos são frequentemente uma parte significativa do material transformado [11].

Os esforços atuais devem portanto estar direcionados no sentido de se obter um produto acabado obtido de polímero reciclado, que possua propriedades o mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confeção de produtos com aplicações mais exigentes o quanto possível. Para isso, alguns cuidados, como o armazenamento e o manuseio do material, devem ser tomados de modo a que não ocorram problemas como contaminações que levam à falha ou perda de propriedades do produto final.

Contudo na reciclagem primária a perda de propriedades é principalmente devida às inúmeras reações de degradação que ocorrem no interior do cilindro de injeção aquando do processamento.

Este tipo de degradação, essencialmente de natureza termo oxidativa traduz-se no aumento ou redução da massa molecular das cadeias de polímero. Com o aumento da temperatura e da velocidade do processo ocorrem alterações na estrutura molecular como a cisão das cadeias, que se traduz na redução do peso molecular, ou reticulação das mesmas traduzidas no aumento do peso molecular. Pode ainda ocorrer o aparecimento de ciclizações, que ocorrem em consequência de reações das cadeias laterais ou a formação de insaturações provenientes de ataque térmico ou químico [2] [12].

Cada polímero reage ao reprocessamento de forma única, independentemente do mecanismo, cisão ou reticulação, todos eles reagem com taxas diferentes. Na figura 3 pode ser analisado a variação do peso molecular de amostras de policarbonato, sujeito a 11 ciclos de processamento.

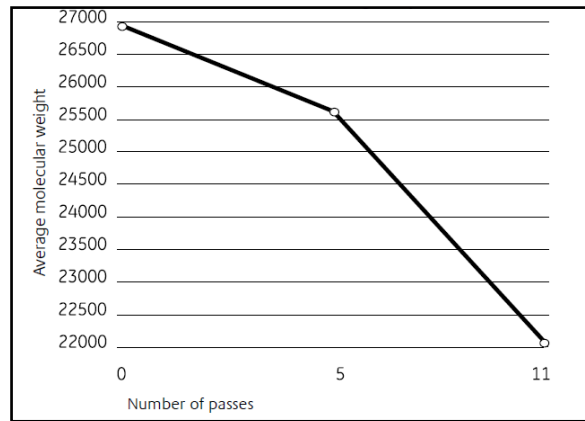


Figura 3. Diminuição da massa molecular do policarbonato em função do número de ciclos [13]

O peso molecular diminui continuamente com o crescente número de ciclos. No entanto esta degradação pode ocorrer a uma taxa muito superior caso o material não esteja o tempo necessário na estufa [13].

As consequências dos diferentes tipos de degradação traduzem-se na variação de viscosidade do material, perda de propriedades mecânicas como resistência à tração ou tenacidade, diminuição de brilho ou alteração de cor e perda de estabilidade dimensional.

De forma a investigar a degradação que um determinado polímero sofre quando sujeito ao processo de reciclagem primária torna-se fundamental observar o comportamento de uma propriedade particular e determinar a respetiva curva de degradação, sujeitando o polímero a sucessivos ciclos de processamento.

As curvas de degradação apresentadas na figura 4 representam a deterioração de duas propriedades, a resistência ao impacto e o índice de fluidez com o número de ciclos (isto é, o número de vezes que o material é granulado e processado) para quatro diferentes tipos de materiais. Estas curvas são normalmente designadas por curvas de degradação uma vez que não há adição de material virgem no início de cada ciclo e variam de acordo com a natureza do polímero indicando que diferentes mecanismos de degradação podem ocorrer em cada caso.

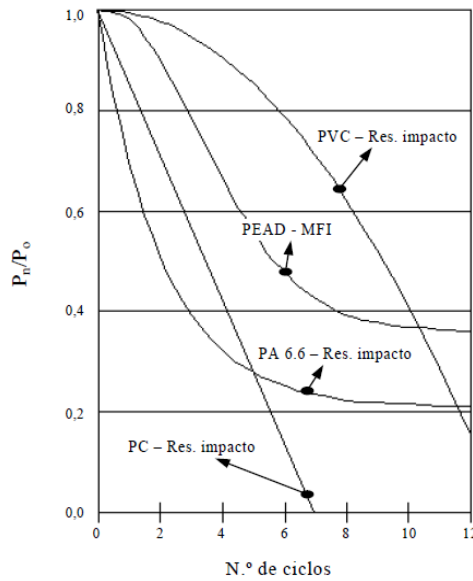


Figura 4. Curvas de degradação de resistência ao impacto e MFI de diferentes polímeros [11].

Estas e outras propriedades são analisadas em estudos relativos à reciclagem primária de materiais. Para que estes sejam de interesse prático devem incluir algoritmos que permitem a previsão das propriedades de misturas de polímeros virgens e reciclados.

Estes algoritmos para além de serem capazes de prever o valor de uma determinada propriedade depois de um elevado número de ciclos de processamento (propriedade em estado estacionário) devem também ser capazes de calcular a fração mínima de polímero virgem que pode ser adicionado ao reciclado de forma a obterem-se produtos sem perda significativa de propriedades.

O diagrama da figura 5 é usado para esquematizar a composição do material reprocessado com o número de ciclos (número de vezes que o material é granulado e processado), assim como as propriedades do material nas várias etapas.

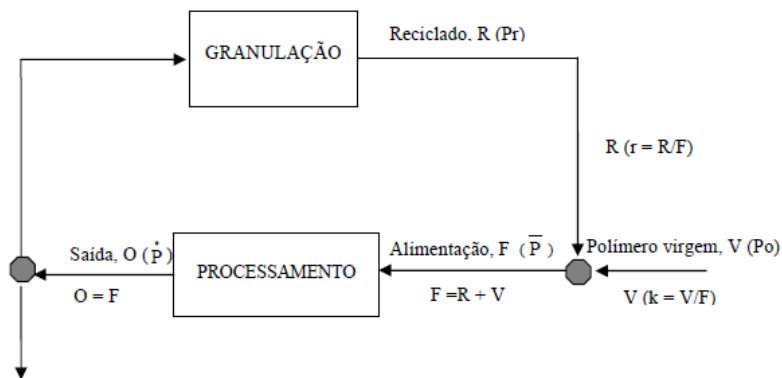


Figura 5. Diagrama esquemático do ciclo de processamento de um polímero [11]

Este representa uma operação contínua de processamento de plásticos, como é o caso da moldação por injeção, incorporando a mistura dos diferentes materiais (como feito normalmente na reciclagem primária o polímero virgem é adicionado ao material granulado de forma a garantir que as propriedades de produto são mantidas), a reciclagem e a granulação do material.

Na figura R, V, F e O representam, respetivamente, os fluxos de material reprocessado, virgem, de alimentação e de saída, e P_r , P_o , \bar{P}_n e P_n^* as propriedades correspondentes. As frações de material virgem e reprocessado, definidas por $k = V/F$ e $r = R/F$, respetivamente, estão relacionadas através do balanço material $F = R + V$. O valor das propriedades após cada ciclo de processamento (primeiro, segundo, ..., enésimo ciclo de processamento até quando nenhum polímero virgem é adicionado, $k=0$) são representados por $P_1, P_2, \dots, P_r, \dots, P_n$. A variação de P com o número de processamento pode ser analisada em curvas de degradação, figura 4, de grande interesse para estudos de reciclagem primária.

Na derivação dos algoritmos assumem-se três hipóteses simplificativas. A primeira é que a granulação não afeta as propriedades do material (e portanto $P_r = P_n^*$). A segunda é que a fração de reciclado (e, conseqüentemente, também a fração de material virgem, uma vez que $r + k=1$) é constante em cada sequência de reprocessamento. Finalmente a terceira, de natureza operacional, corresponde a admitir que o material reprocessado ao final de cada ciclo é armazenado separadamente e só é processado quando o reciclado do ciclo anterior tiver sido todo utilizado. Assim assume-se que as propriedades de polímeros virgens e reciclados podem ser calculados com base em leis logarítmicas ou lineares.

Desta forma é possível obter equações que permitem conhecer o valor da propriedade da mistura à entrada do $(n+1)$ éximo processamento, ou seja propriedades que podem ser determinadas diretamente na alimentação, como o MFI ou o comprimento das fibras.

$$\frac{\bar{P}_n}{P_0} = \frac{k - 1[(1 - k) - (1 - k)^n]}{k} \quad (1)$$

$$\frac{\bar{P}_n}{P_0} = \frac{k + (1 - k)^{n+1}(e^{-bn} - e^{-b(n+1)})}{1 - (1 - k)e^{-b}} \quad (2)$$

A equação 1 é utilizada quando a propriedade do polímero varia linearmente com o

número de ciclos, ou seja segue uma lei de degradação linear enquanto a equação 2 segue uma lei de degradação exponencial, ($P_i = P_0 e^{-bi}$, com $b > 0$).

Quando o número de ciclos é bastante elevado, estado estacionário, tendendo para o infinito $n \rightarrow \infty$ as equações 1 e 2 ficam, respetivamente, 1.1 e 2.1.

$$\frac{P_\infty}{P_0} = \frac{k - t(1 - k)}{k} \quad (1.1)$$

$$\frac{P_\infty}{P_0} = \frac{k}{1 - (1 - k)e^{-b}} \quad (2.1)$$

Se a mistura obedece a uma lei logarítmica o valor da propriedade na alimentação que contem material reciclado será dado pela equação 3.

$$\frac{\bar{P}_n}{P_n} = (e^{-b})^{\frac{r-r^{n+1}}{1-r}} \quad (3)$$

Quando $n \rightarrow \infty$, o algoritmo em estado estacionário é descrito pela equação 3.1.

$$\frac{P_\infty}{P_0} = (e^{-b})^{\frac{r}{1-r}} \quad (3.1)$$

Estas equações permitem prever a fração de polímero reprocessado compatível com a boa qualidade do produto resultante do método de reciclagem primária. Desta forma torna-se possível modelar adequadamente o processo [11].

2.1.1. Efeitos degradativos resultantes do Processo de Reciclagem Primária

A reciclagem primária é uma técnica favorável resultando não só em benefícios económicos assim como ambientais especialmente no caso de polímeros com um elevado volume de produção [14].

Apesar de ser uma técnica simples de conceber e aplicar, as propriedades do material reprocessado são geralmente piores que as do polímero virgem. Isto ocorre essencialmente devido a fenómenos de degradação (térmica, mecânica ou termo oxidativa) que ocorrem durante

a granulação do material e em especial durante operações do processo de moldação, que exaltam e aceleram todos os efeitos de degradação [15].

Como regra geral quanto mais vezes um polímero for exposto a um ciclo de aquecimento, mais as suas propriedades físicas e mecânicas serão afetadas. Sem considerar os efeitos de degradação ambiental (envelhecimento), as consequências da degradação resultante do processamento a elevadas temperaturas podem manifestar-se de diversos modos: pela variação de propriedades mecânicas (como resistência ao impacto ou rigidez), alteração da viscosidade do material ou alteração da cor do plástico.

O polímero fundido durante todas as fases do ciclo de moldação por injeção é mantido a elevadas temperaturas durante elevados períodos de tempo (na ordem de minutos), que na presença de oxigénio da atmosfera potencia a ocorrência de reações termo-oxidativas. Este facto aliado com as ações mecânicas (elevadas tensões de corte) a que o material está sujeito durante as fases de plasticização (o material num estado sólido, normalmente em grânulos, é convertido num fluido viscoso) e injeção (injeção de polímero fundido para o interior do molde) pode provocar alterações na estrutura molecular do polímero como quebra de cadeias, e sobreaquecimentos localizados, devidos a fenómenos de dissipação viscosa [16] [17].

Desta forma o processo de reciclagem primária envolve alterações nas características do material, que devem ser avaliadas de modo a preservar as propriedades dos produtos finais. O conhecimento da natureza e da intensidade da degradação é de interesse, quer para escolher um estabilizador quer para determinar a quantidade máxima de material reciclado que pode ser adicionado ao material virgem, sem perdas significativas nas propriedades finais.

2.1.1.1. Policarbonato

O policarbonato (PC) é um termoplástico de engenharia com uma ampla variedade de aplicações. É um polímero amorfo com excelentes propriedades físicas e mecânicas tais como resistência ao impacto e ao calor, ductilidade, excelente estabilidade dimensional e transparência. No entanto é um material relativamente caro, de modo que o reprocessamento é benéfico [18].

Algumas das propriedades físicas do policarbonato podem ser fortemente reduzidas através do processo de reciclagem primária. Desta forma as reações de degradação do PC e do seu efeito sobre as propriedades mecânicas têm sido estudadas por vários autores ao longo dos anos, apesar de continuar a atrair a atenção nos dias de hoje.

Vários trabalhos foram publicados sobre o efeito da reciclagem primária no peso molecular do policarbonato e em algumas propriedades mecânicas tais como resistência ao impacto, resistência à flexão e módulo de elasticidade.

Glockner [19] estudou as alterações moleculares do policarbonato durante o processo repetido de moldação por injeção, observando uma rápida diminuição da massa do polímero explicada por dois mecanismos de degradação simultânea.

Parte da degradação, que se manteve constante durante cada ciclo, foi resultado da cisão hidrolítica da cadeia. A restante fração, que aumentou exponencialmente com o número de ciclos, foi atribuída à cisão catalítica da cadeia onde os produtos formados durante a degradação agiram como catalisadores.

Shea et al. [20] estudaram o efeito do reprocessamento sobre as propriedades do policarbonato, avaliando a extensão da degradação através do MFI (Melt Flow Index), resistência ao impacto e variação da massa molecular. Este estudo mostrou que a degradação do policarbonato é acelerada na presença de humidade.

Chrysostomou e Hashemi [21] relataram que propriedades como resistência ao impacto, resistência à tração e temperatura de transição vítrea variam de forma pouco significativa com o número de ciclos de injeção de policarbonato.

Pérez et al. [18] analisaram o efeito do reprocessamento e do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas e térmicas do policarbonato até 10 ciclos de injeção.

Estes concluíram que o reprocessamento causou um decréscimo no peso molecular do policarbonato e portanto uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) e na temperatura de degradação inicial (T_i). Este comportamento é uma consequência das reações de quebra de cadeia resultantes de processos de degradação térmica e de corte que ocorrem durante o reprocessamento.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade ou resistência à tração não foram afetados nos primeiros sete ciclos de reprocessamento, ao contrário da resistência ao impacto que diminuiu acentuadamente.

Bernardo et al. [22] mostraram que o peso molecular do policarbonato desumidificado diminuiu com o número de ciclos afetando algumas das suas propriedades mecânicas. Nestes estudos a presença de fibras de reforço foi usada para aumentar a degradação molecular com o reprocessamento. Os resultados foram obtidos usando amostras de policarbonatos com diferentes características e com diferentes condições de processamento.

A partir destes resultados apresentados na literatura pode afirmar-se que o efeito do reprocessamento nas propriedades do policarbonato reciclado depende principalmente do ambiente termomecânico associado com a técnica do processamento que envolve temperatura, taxas de corte e perfis de pressão no caso da moldação por injeção.

Desta forma torna-se evidente que o policarbonato só deve ser reciclado um número limitado de vezes, a menos que seja misturado com aditivos específicos, de forma a preservarem as suas propriedades, ou quando combinado com policarbonato virgem. A aplicação final dependerá da viabilidade do policarbonato reciclado.

2.1.1.2. ABS

O acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) é um dos termoplásticos de engenharia com mais sucesso. Este consiste numa fase amorfa de acrilonitrilo e estireno (SAN) e uma fase dispersa de borracha, o polibutadieno (PB) [15].

As suas propriedades são determinadas pela combinação das características das fases de borracha e de termoplástico assim como pelas interações que ocorrem entre elas. Deste modo propriedades como processabilidade, resistência ao calor, rigidez e resistência química são fortemente influenciadas pela quantidade de SAN. O butadieno contribui principalmente para a resistência ao impacto do ABS.

Graças ao bom equilíbrio de propriedades, facilidade em ser moldado e acabamento superficial de alta qualidade, o ABS tem uma ampla gama de aplicações. Estas incluem componentes elétricos e eletrónicos usados na indústria automóvel, aparelhos de comunicação, entre outros [23].

Vários estudos foram publicados referentes à reciclagem primária do ABS.

Boldizir e Möller [24] estudaram as propriedades do ABS quando submetido a sete ciclos de extrusão e envelhecimento ao ar, a uma temperatura elevada. Os autores observaram que a partir do segundo até ao sexto ciclo, o alongamento de rotura diminuiu acentuadamente e atribuíram este resultado ao envelhecimento físico da fase de SAN e ao envelhecimento termo oxidativo da fase de polibutadieno. As propriedades de fluxo foram também avaliadas durante este estudo.

Baie et al. [25] reprocessaram caixas de equipamentos informáticos em ABS. Estes observaram que após reprocessamento a resistência ao impacto é mais afetada do que as propriedades de tração. Dois dos fatores que mais afetam as propriedades do ABS reprocessado

são a perda das moléculas mais pequenas e mais voláteis e a degradação, cisão de cadeia e particularmente reticulação, do componente polibutadieno.

Perez et al. [26] estudaram o efeito do reprocessamento nas propriedades do ABS e verificaram que nem o índice de fluidez nem a resistência à tração são afetadas pelo número de ciclos de reprocessamento embora a resistência ao impacto diminuisse ligeiramente. Esta diminuição é provavelmente consequência de alterações da fase polibutadieno.

Casale et al. [27] avaliaram os efeitos das condições de reprocessamento nas propriedades mecânicas, variando temperaturas e tempos de arrefecimento. O material foi reprocessado 5 vezes. Estes autores verificaram que as propriedades mecânicas variam com a temperatura de reprocessamento. Desta forma a resistência à tração e o módulo de elasticidade aumentam com a temperatura ao contrário da resistência ao impacto. Estas variações de propriedades mecânicas aumentam com o tempo de permanência do material no processamento.

Kim e Kang [28] estudaram a temperatura de transição vítrea de três tipos de ABS após 5 ciclos de reprocessamento. Esta mantém-se inalterada. Outras propriedades como resistência à tração, tensão de rutura e ductilidade são ligeiramente alteradas, no entanto a resistência ao impacto de todos os materiais diminui devido à degradação do polibutadieno.

Assim é importante compreender os mecanismos de degradação ao qual o ABS é sujeito durante o reprocessamento para avaliar melhor o seu potencial uso em futuras aplicações. Para fazer com que o ABS seja adequado a aplicações de elevado valor, como é o caso do setor automóvel duas estratégias são normalmente usadas. Uma delas requer o uso de aditivos, tais como modificadores de impacto que são adicionados ao polímero reciclado para melhorar as propriedades mecânicas. A outra consiste em misturar uma quantidade apropriada de reciclado com material virgem para se obter uma mistura que exhibe propriedades aceitáveis no que diz respeito ao produto final [23].

2.2. Pintura de termoplásticos

Pintura é todo o revestimento de peças moldadas em plástico por questões de aspeto e funcionalidade [29]. Assim, a pintura de termoplásticos surge na indústria automóvel não só para decoração e proteção (mecânica, química, envelhecimento por exposição a intempéries, etc.) mas também para ultrapassar algumas limitações do processo de injeção como linhas de soldadura, marcas de extração, manchas, etc [30].

Por estas razões o uso de tintas em materiais plásticos constitui na atualidade uma operação vital no seu acabamento [29]. No entanto a boa qualidade dos produtos pintados nem sempre é bem conseguida, um fator condicionante para esta operação é a aderência entre o substrato e a camada de tinta que é em muito influenciada pelo tipo de material.

A maioria das resinas poliméricas utilizadas industrialmente tem baixa tensão superficial, são extremamente hidrofóbicas, apresentando ausência de grupos funcionais polares. Isto resulta em propriedades de adesão inerentemente pobres, influenciando negativamente a sua capacidade de serem molhadas por tintas, vernizes, colas e agentes de decoração.

Alguns materiais possuem maior capacidade para serem pintados que outros. Esta capacidade depende do seu peso molecular e fundamentalmente da sua tensão superficial [29]. Na tabela 2 encontra-se o valor da tensão superficial para alguns polímeros.

Tabela 2. Tensão superficial de alguns materiais [29]

Material	Tensão superficial (mN/m)
Polipropileno	29
Polietileno	31
Poliestireno	35-37
ABS (Acrilo Butadieno estireno)	39
PET (polietileno tereftalato)	41-47
Policarbonato	46

Com a finalidade de promover a aderência é necessário que os plásticos sofram pré tratamentos para que as tintas consigam formar uma película aderente [30].

Pré-tratamentos para modificar a energia de superfície podem ser à chama, descarga por corona ou plasma a baixa pressão e têm como objetivo aumentar a intensidade das forças intermoleculares [31]. A figura 6 mostra a diminuição dos ângulos de contacto, e por consequência o aumento da adesão de um substrato antes e após tratamento de plasma.

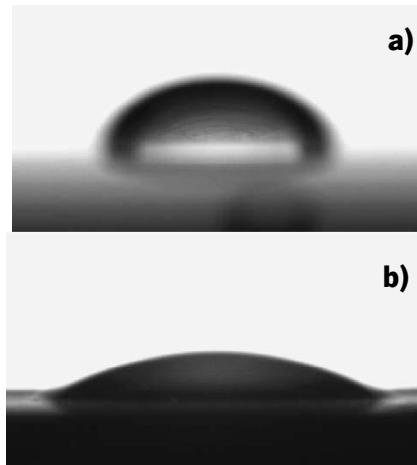


Figura 6. Ângulos de contacto (a) sem pré tratamento, (b) e com pré tratamento de plasma [32]

Pré tratamentos para eliminar contaminantes na superfície podem ser aplicação de solventes, como é o que acontece na Delphi Automotive Systems, utilização de abrasivos, ataques químicos e aplicação de primários [31].

2.2.1. Influência da tensão superficial na adesão tinta/substrato

A tensão superficial influencia diretamente a capacidade de um revestimento molhar, penetrar e aderir ao substrato e varia de acordo com parâmetros como temperatura, massa molecular ou distribuição de massa molecular.

Como já foi referido anteriormente espera-se que ao longo do processo de reciclagem primária, devido ao reprocessamento e moagem do material haja uma variação da massa molecular do material e conseqüentemente uma variação na sua tensão de superfície.

Demarquette et al. [33] estudaram a influência da massa molecular na tensão superficial para o poliestireno fazendo variar a sua massa molecular de 3000g/mol a 700.000g/mol. Foi observado que a tensão superficial do poliestireno aumenta para uma faixa de massa molecular entre 3.000g/mol a 41.200g/mol e acima desta faixa a tensão superficial não apresenta variação significativa, mantendo-se praticamente constante devido ao entrelaçamento das cadeias.

Park et al. [34] avaliaram o efeito do peso molecular na tensão superficial de poliestireno fundido a diferentes pressões e temperaturas. Os valores utilizados para as diferentes massas moleculares foram 100.000g/mol e 400.000g/mol.

Os resultados mostram, assim como no estudo anterior, que o poliestireno de peso

molecular superior possui uma tensão de superfície mais elevada em todas as condições de pressão e temperatura testadas. Verificou-se ainda que a dependência da tensão superficial da temperatura bem como da pressão é mais forte para o poliestireno de peso molecular mais elevado.

Assim sendo a tensão superficial aumenta com o aumento da massa molecular, este aumento verifica-se até que seja alcançado o ponto de entrelaçamento, ponto crítico em que as cadeias de polímero tornam-se suficientemente grandes para enlaçarem. Após isto a tensão superficial deixa de sofrer uma variação significativa permanecendo praticamente constante.

Capítulo 3

Técnicas e Procedimento Experimental

Neste capítulo serão descritos todos os métodos e equipamentos que foram utilizados durante a elaboração do projeto.

Numa fase inicial será apresentado o projeto Skoda25, no qual incide o presente trabalho. Em seguida serão identificadas todas as moldações produzidas, assim como os materiais utilizados, respetivas propriedades e técnica de processamento. Posteriormente será descrito o processo de reciclagem primária que se seguiu para obter as diferentes misturas de material virgem com reciclado.

Finalmente será efetuada uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas para o estudo do comportamento dos diferentes materiais quando incorporados com material reciclado.

3.1. Skoda25

A Delphi Automotive Systems, sediada em Braga, produz diversos tipos de produtos, nomeadamente autorrádios, antenas e sistemas de navegação.

Destes produtos alguns são apenas injetados, outros são injetados e sujeitos a acabamentos como pintura, pad-print ou radiação laser.

O projeto Skoda25 é um dos muitos auto-rádios da marca Skoda, grupo Volkswagen, atualmente produzidos na Delphi, figura 7.



Figura 7. Auto rádio *Skoda25*

É composto por 22 componentes produzidos através de moldação por injeção no edifício 2 da empresa de onde, após o seu acabamento (pintura, pad-print e raio laser) e montagem final, é transferido para o edifício 1 da empresa onde é adicionada a componente eletrónica.

O estudo do efeito da incorporação de reciclado nas propriedades do material realizado ao longo da dissertação de mestrado incide sobre 7 dos componentes do auto rádio, nomeadamente a blenda, Trimplate, e as teclas, Taste MEDIA, Taste RADIO, Taste FW, Taste BW, Taste INFO e Taste SOUND.

3.1.1. Blenda

A blenda é a peça responsável por suportar todos os outros componentes e estabelecer ligação com a componente eletrónica do auto rádio, figura 8.



Figura 8. Blenda do auto rádio *Skoda 25*

O material utilizado na produção da blenda *Skoda25* é o ABS/PC Bayblend T65 XF black cujo produtor é a Bayer. Na tabela 3 encontram-se algumas das propriedades mais relevantes deste material.

Tabela 3. Propriedades do ABS/PC Bayblend T65 XF black [35]

Propriedades do ABS/PC Bayblend T65 XF black	
Densidade (g.cm⁻³)	1,13
Temperatura de processamento (°C)	260
Índice de fluidez, MFI (g/10min)	20
Tensão de cedência (MPa)	54

Deformação de cedência (%)	4,4
Tensão de rotura (MPa)	47
Deformação de rotura (%)	>50
Resistência ao impacto (kJ/m²)	45
Descrição do material	Grânulos pretos

A moldação deste componente é realizada numa máquina de injeção Arburg modelo Allrounder 630 S. A quantidade de resíduo gerado na transformação deste componente corresponde a cerca de 10% do material total. Como este valor é relativamente baixo optou-se por incorporar uma maior quantidade de reciclado na blenda para testar as suas propriedades. A mistura terá então 25% de reciclado, esta é a quantidade máxima aconselhada pela Bayer em misturas com reciclado [36]. As condições de processamento usadas na injeção das teclas encontram-se indicadas na tabela 4.

Tabela 4. Condições de processamento utilizadas na moldação por injeção da blenda *Skoda25*

Perfil de Temperaturas (°C)								
Bico	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Alimentação
275	275	270	270	270	265	265	260	40
Pressão de injeção (bar)					135			

3.1.2. Teclas

As teclas Taste MEDIA, Taste RADIO, Taste FW, Taste BW, Taste INFO e Taste SOUND, figura 9, são injetadas com dois tipos de policarbonato. Um translúcido, localizado na superfície da peça, e um opaco que se encontra na zona interior.



Figura 9. Teclas do auto rádio Skoda 25

O PC Translucent Makrolon 2407 020003 white é fabricado pela Bayer enquanto o PC opaque Alcom 10/1.1WT 1302-05 LB tem como fornecedor a Albis. Algumas das suas propriedades encontram-se na tabela 5.

Tabela 5. Propriedades dos materiais que compõem as teclas *Skoda25* [37] [38].

PC Translucent Makrolon 2407 020003 white	
Densidade (g.cm-3)	1,2
Temperatura de processamento (°C)	280
Índice de fluidez, MFI (g/10min)	23
Tensão de cedência (MPa)	66
Deformação de cedência (%)	6,0
Tensão de rotura (MPa)	65
Deformação de rotura (%)	>50
Resistência ao impacto (kJ/m²)	75
Descrição do material	Grânulos brancos translúcidos
PC opaque Alcom 10/1.1WT 1302-05 LB	
Densidade (g.cm-3)	1,36
Temperatura de processamento (°C)	280
Índice de fluidez, MFI (g/10min)	20
Tensão de cedência (MPa)	62

Deformação de cedência (%)	nd
Tensão de rotura (MPa)	nd
Deformação de rotura (%)	50
Resistência ao impacto (kj/m²)	20
Descrição do material	Grânulos brancos opacos

nd- não disponível

Ao contrário da blenda as teclas geram uma grande percentagem de resíduo. No caso do PC translúcido corresponde a cerca de 50% do material necessário à moldação de uma injeção no caso do PC opaco corresponde a 69%. Desta forma optou-se por testar o material com diferentes percentagens de reciclado, 10%, 25% e 50% no PC translúcido e 10%, 25% e 60% no PC opaco e posteriormente selecionar qual a mais adequada.

A sua moldação é realizada numa máquina de bi-injeção Engel modelo Victory 110. As condições de injeção encontram-se na tabela 6.

Tabela 6. Condições de processamento utilizadas na moldação por injeção das teclas *Skoda25*

Perfil de Temperaturas (°C) - Unidade 1 e 2				
Bico	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Alimentação
290	290	285	275	40
Pressão de injeção (bar) - Unidade 1 e 2			110	

3.1.3. Moldações

Para a realização de todas as técnicas de caracterização necessárias ao estudo da incorporação de material reciclado foi necessário injetar, além de blendas e teclas, moldações com geometria que permitisse a realização de ensaios impossíveis de realizar nos próprios componentes.

Estes foram injetados usando as mesmas condições de processamento usadas na produção da blenda e das teclas.

• Provetes normalizados

Os provetes normalizados, figuras 10 e 11, destinados a ensaios mecânicos como tração e impacto foram efetuadas numa máquina de injeção Ferromatik Milacron modelo K 85.

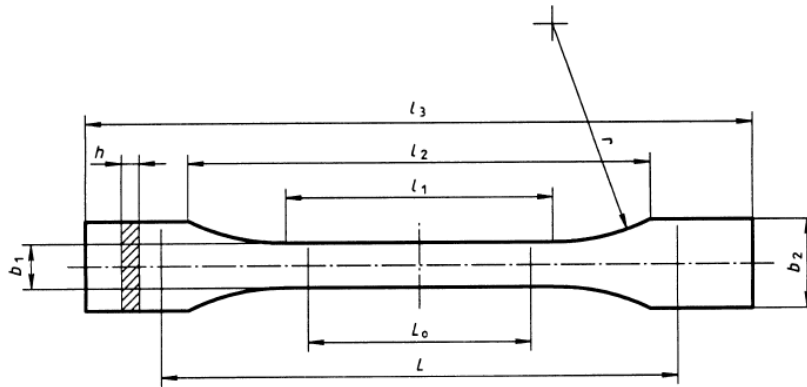


Figura 10. Provete normalizado para ensaios de tração, Norma ASTM D638_03 Standard Method for Tensile Properties of Plastics

Onde (unidades apresentadas em mm):

- | | |
|---|---|
| l_0 - distância entre marcas de referência $50 \pm 0,5$ | b_1 - largura da parte calibrada $10 \pm 0,2$ |
| l_1 - comprimento da parte calibrada $60 \pm 0,5$ | b_2 - largura das extremidades $20 \pm 0,2$ |
| l_2 - distância inicial entre amarras 115 ± 5 | r - raio mínimo 60 |
| l_3 - comprimento total mínimo 150 | h - espessura $4 \pm 0,2$ |

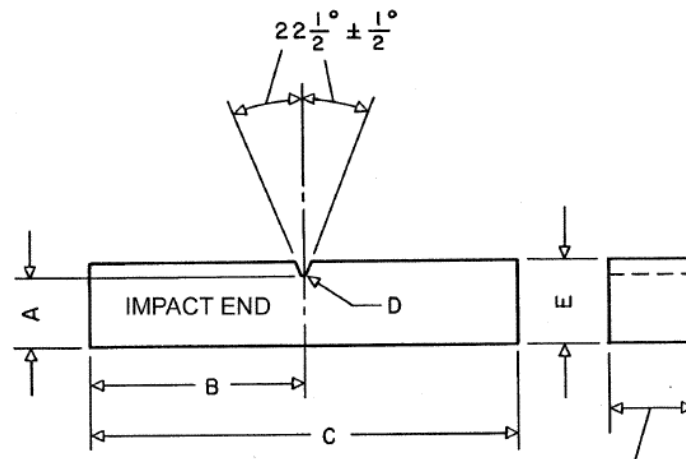


Figura 11. Provete normalizado para ensaios de impacto, Norma ASTM D256-04 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics

Onde (unidades apresentadas em mm):

- A-** $10,16 \pm 0,05$
- B-** $31,8 \pm 1,0$
- C-** $63,5 \pm 2,0$

D- $0,25R \pm 0,05$

E- $12,70 \pm 0,20$

• **Placas**

Ambos os tipos de placas, figura 12, foram injetados numa máquina de injeção Arburg modelo Allrounder 630 S. Estes destinam-se a ensaios superficiais e óticos.

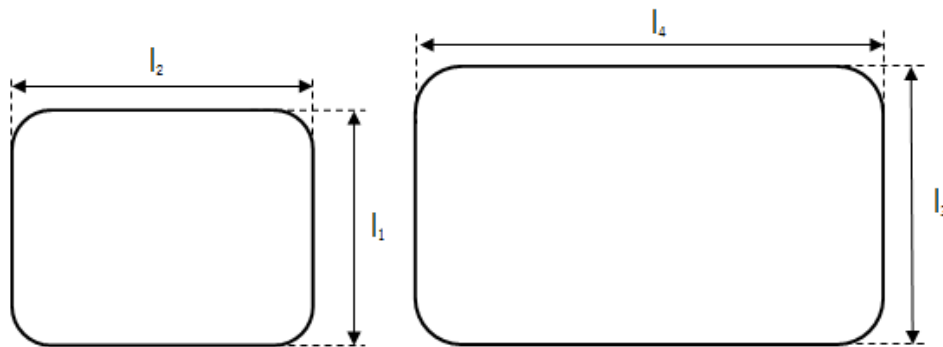


Figura 12. Placas usadas para ensaios óticos e superficiais

Sendo (unidades apresentadas em mm):

l₁– comprimento placa A $70 \pm 0,5$

l₃- comprimento placa B $99 \pm 0,5$

l₂– largura placa A $80 \pm 0,5$

l₄- largura placa B $148 \pm 0,5$

e₁- espessura placa A $1 \pm 0,05$

e₂- espessura placa B $3 \pm 0,05$

3.2. Procedimento de reciclagem primária

Como referido anteriormente a reciclagem primária apresenta muitas vantagens quando comparada a outros tipos de processo. Esta é uma técnica amplamente utilizada no reaproveitamento de resíduos resultantes do processo industrial consistindo basicamente na sua trituração e adição em proporção adequada ao polímero virgem.

Em processos de transformação como moldação por injeção há a possibilidade dos resíduos de plástico serem adicionados ao polímero virgem, em proporção definida, no local onde foram produzidos. Não há portanto necessidade de separação, lavagem ou transporte do material.

Como durante o processamento os polímeros degradam até vários níveis, é necessário determinar experimentalmente a percentagem aceitável de material reciclado a ser adicionado ao virgem, de modo a preservar as qualidades funcionais dos produtos finais.

No entanto deve ter-se em atenção que os produtos obtidos através de polímero reciclado contêm material com diferentes ciclos de processamentos. Uma maior incorporação de material reciclado aumenta o número de ciclos de processamento para a produção de determinado produto.

Deve portanto calcular-se, para a quantidade de reciclado que se pretende incorporar, a fração de material que corresponde a cada ciclo de moldação de forma a obter-se as diferentes misturas pretendidas, tabela 7.

Tabela 7. Fórmula utilizada para calcular as diferentes frações de material correspondente a cada ciclo de processamento

$S_n \backslash r_n$	r_0	r_1	r_2	r_3	...	r_{n-1}	r_n
S_0	1	-	-	-	-	-	-
S_1	$1 - x$	x	-	-	-	-	-
S_2	$1 - x$	$x - x^2$	x^2	-	-	-	-
S_3	$1 - x$	$x - x^2$	$x^2 - x^3$	x^3	-	-	-
...
S_n	$1 - x$	$x - x^2$	$x^2 - x^3$	$x^3 - x^4$...	$x^{n-1} - x^n$	x^n

Onde S_n representa a quantidade total de material necessária à injeção submetido a determinados ciclos de processamentos n , r_n - corresponde à fração de material processado n vezes, n - um número natural e x - a contribuição de polímero reciclado adicionado.

Assim é possível calcular para a quantidade de material reciclado os respetivos números de processamentos, n , para qualquer valor de x a variar de 0 a 1.

Este método foi também utilizado por Zenkiewicz.et al. [39] em seus estudos relativos ao efeito do reprocessamento em algumas propriedades do PC. Através deste é possível achar a pior geração para o material reciclado, ou seja saber o número de processamentos que o material reciclado terá que ser submetido, para que a mistura consiga refletir verdadeiramente o que ocorre industrialmente e testar o material nas mesmas condições.

O exemplo que se segue, tabela 8, mostra a mistura usada para os ensaios realizados na blenda *Skoda25*. Como foi dito anteriormente o objetivo era testar a blenda incorporando-lhe 25% de material reciclado, ou seja $x = 0,25$.

Tabela 8. Percentagens das frações individuais da mistura utilizada na injeção da blenda *Skoda25* (n= 1-4), com a contribuição de 75% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,25$).

n	r₀	r₁	r₂	r₃	r₄
0	100	-	-	-	-
1	75	25	-	-	-
2	75	18,75	6,25	-	-
3	75	18,75	4,69	1,56	-
4	75	18,75	4,69	1,17	0,39

O critério de paragem é a percentagem de material em determinado ciclo ser inferior a 1%. Neste caso ocorre para n=4, a partir deste ciclo a quantidade de material é tão pequena que não influencia as propriedades do produto final.

As restantes misturas, utilizadas para a injeção das teclas *Skoda25* encontram-se nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Percentagens das frações individuais de PC translúcido usado na injeção das teclas *Skoda25* (n= 1-7), com a contribuição de 50% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,50$)

n	r₀	r₁	r₂	r₃	r₄	r₅	r₆	r₇
0	100,0	-	-	-	-	-	-	-
1	50,0	50,0	-	-	-	-	-	-
2	50,0	25,0	25,0	-	-	-	-	-
3	50,0	25,0	12,5	12,5	-	-	-	-
4	50,0	25,0	12,5	6,3	6,3	-	-	-
5	50,0	25,0	12,5	6,3	3,1	3,1	-	-
6	50,0	25,0	12,5	6,3	3,1	1,6	1,6	-
7	50,0	25,0	12,5	6,3	3,1	1,6	0,8	0,8

Tabela 10. Percentagens das frações individuais de PC opaco usado na injeção das teclas *Skoda25* (n= 1-10), com a contribuição de 40% de polímero virgem adicionado em cada processamento ($x=0,60$)

n	r ₀	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅	r ₆	r ₇	r ₈	r ₉	r ₁₀
0	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	40,0	60,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	40,0	24,0	36,0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0	24,0	14,4	21,6	-	-	-	-	-	-	-
4	40,0	24,0	14,4	8,6	13,0	-	-	-	-	-	-
5	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	7,8	-	-	-	-	-
6	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	3,1	4,7	-	-	-	-
7	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	3,1	1,9	2,8	-	-	-
8	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	3,1	1,9	1,1	1,7	-	-
9	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	3,1	1,9	1,1	0,7	1,0	-
10	40,0	24,0	14,4	8,6	5,2	3,1	1,9	1,1	0,8	0,4	0,6

3.3. Simulação do processo de reciclagem primária

Com o objetivo de posteriormente proceder à determinação das propriedades de polímero quando virgem e quando misturado com diferentes percentagens de material reciclado simulou-se o processo de reciclagem primária.

Numa empresa o processo mais comum de reciclagem primária ocorre em circuito fechado que consiste em ter acoplado a cada máquina de injeção um granulador que tritura todo o material despendido em jitos ou sistemas de alimentação e através de uma válvula proporcional o adiciona, em proporção adequada, novamente ao sistema produtivo. Desta forma as peças produzidas ao fim de algumas injeções possuem material virgem e material reciclado com diversos ciclos de processamento.

Como o processo de reciclagem primária ainda não foi instaurado na Delphi em Braga teve que ser simulado de forma a conseguir-se material com diferentes ciclos de processamento. Este foi posteriormente misturado em proporção adequada, e formou a porção de material reciclado, com diferentes números de ciclos, a incorporar no material virgem.

Para se conseguir material com diferentes ciclos de processamento seguiu-se o procedimento representado na figura 13.

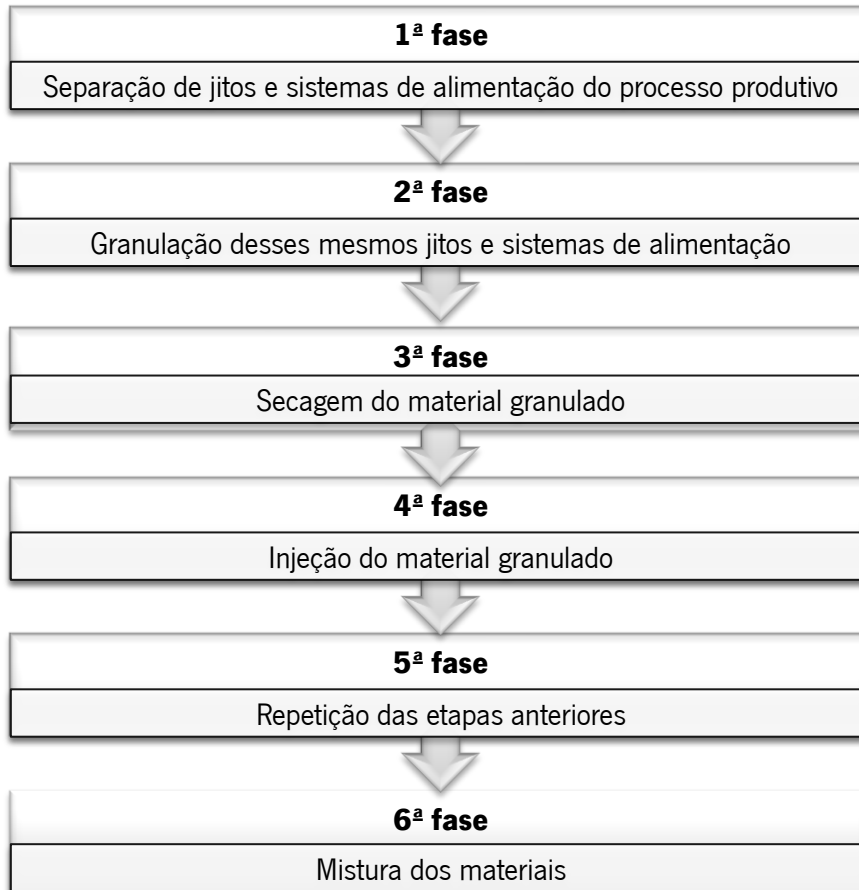


Figura 13. Procedimento de reciclagem primária utilizado para se conseguir material com diferentes ciclos de processamento

3.3.1. Separação de jitos e sistemas de alimentação do processo produtivo

Para conseguir material necessário à produção de amostras foi necessário retirar uma grande quantidade de jitos e/ou sistemas de alimentação resultantes do processamento das blendas e teclas Skoda25. Este material que já foi sujeito a um ciclo de processamento é designado por n=1.

3.3.2. Granulação

Após a separação de resíduo suficiente este foi triturado num granulador Rapid 15021-DT. Este foi um processo demorado pois foram tomadas todas as providências para que não ocorresse contaminação de material no interior do granulador.

3.3.3. Secagem do material

Pelo facto dos materiais serem higroscópicos antes de fazer a sua injeção foi necessário

proceder à sua secagem. Este é um procedimento imprescindível onde é retirada toda a humidade presente no material. Deste modo evitam-se anomalias e defeitos no processamento do material, como por exemplo o aparecimento de bolhas de ar ou até mesmo a degradação do material.

Após a granulação dos diferentes tipos de material estes foram então colocados em desumidificadores Piovan modelo DS604. A temperatura e tempo de residência no interior dos desumidificadores variaram de acordo com o tipo de material.

O ABS/PC normalmente é colocado a 100°C durante \pm 4horas enquanto o PC é colocado a 110°C durante \pm 4horas [35] [37] [38]. O tempo de residência do material reciclado no interior do desumidificador foi aumentado em cerca de 2 horas pelo facto de ser mais sensível à captação de humidade.

3.3.4. Injeção do material granulado

Para a injeção do material reciclado os desumidificadores foram ligados através de válvulas proporcionais à tremonha das máquinas de injeção de forma a evitar uma possível absorção de moléculas de água pelo material reprocessado.

As injeções de ABS/ PC reprocessado e de ambos os tipos de policarbonato foram realizadas nas mesmas condições do processamento da blenda e das teclas respetivamente.

3.3.5. Repetição das etapas anteriores

Todo o material resultante (moldações, jitos e/ou sistemas de alimentação) do processo de moldação por injeção, que neste momento possui mais um ciclo de processamento ($n=2$) foi novamente granulado, estufado e voltou a ser injetado.

Todas as etapas são repetidas n vezes até se conseguir material com números de ciclos suficientes para a preparação das diferentes misturas. Como referido no texto relativo ao procedimento de reciclagem primária o número de ciclos necessários para as diferentes misturas depende da quantidade de material reciclado que se pretende incorporar na mistura.

Como o PC opaco é o material que gera mais resíduo é neste material que se pretende testar uma maior incorporação de material reciclado, cerca de 60%. Como esta é uma percentagem elevada terá que se reprocessar o material 10 vezes para que a mistura de material reproduza uma peça retirada ao fim de n ciclos de processamento.

No caso do PC translúcido e do ABS/PC apenas foi necessário reprocessar o material 7 e 4 vezes, respetivamente, uma vez que a percentagem máxima de material reciclado que se pretende testar é 50% no PC translúcido e 25% no ABS/PC.




3.3.6. Mistura dos materiais




Após conseguir material com o número de reprocessamentos suficientes passou-se à mistura dos diferentes materiais.

Foram realizadas três misturas para cada PC e uma mistura para o ABS/PC. Num total foram testadas as propriedades de nove misturas, incluindo os polímeros virgens.



As misturas foram designadas de acordo com a percentagem de material reciclado incorporado: 0%; 10%; 25%; 50% ou 60%. Tendo em conta que k representa a quantidade de material virgem da mistura a designação das diferentes amostras encontram-se na tabela 11.

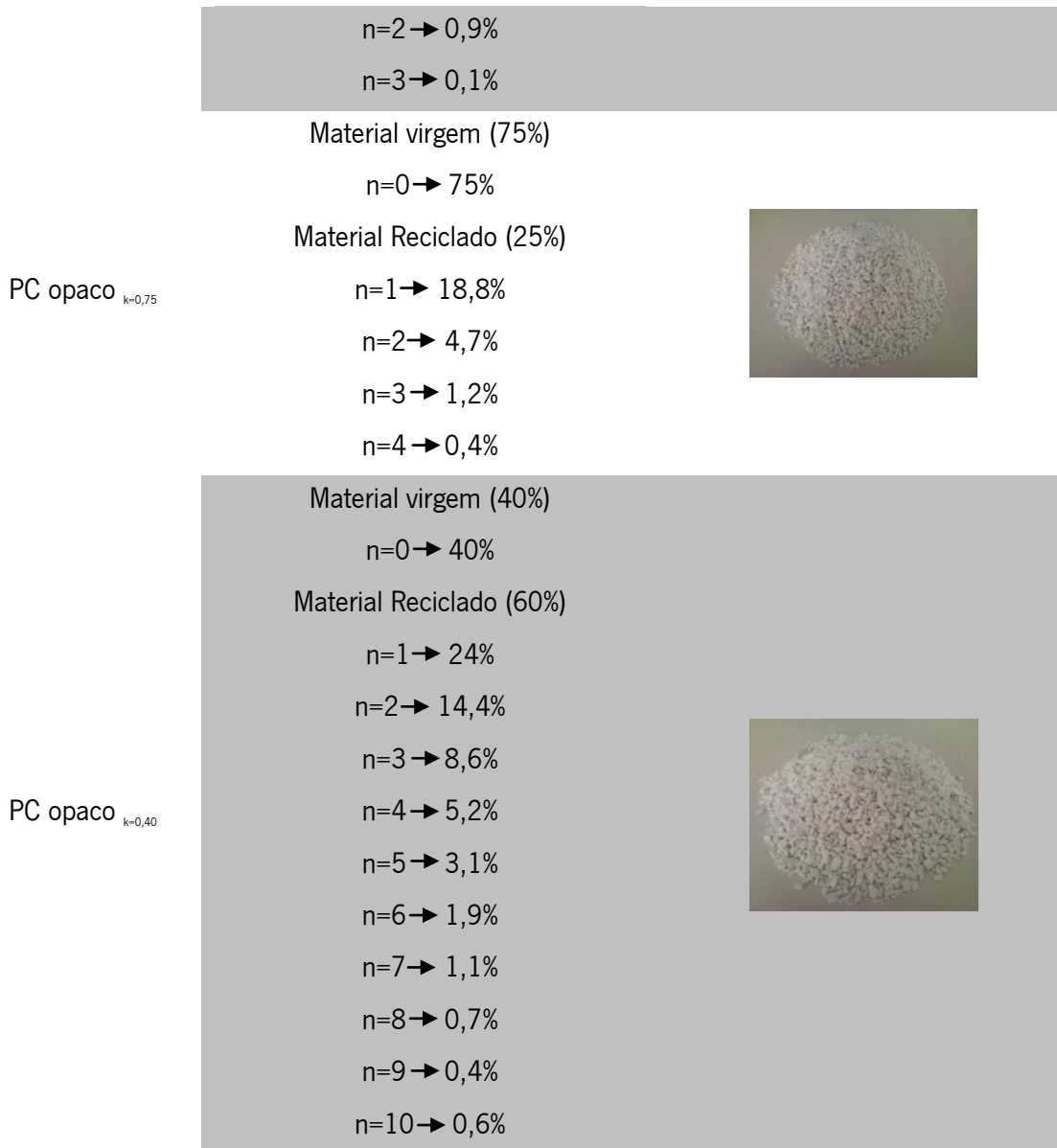
Tabela 11. Misturas produzidas durante o processo de reciclagem primária

ABS/PC		
Designação	Mistura	Aspeto visual
ABS/PC _{k=1}	Material virgem (100%) n = 0 → 100%	
ABS/PC _{k=0,75}	Material virgem (75%) n = 0 → 75% Material Reciclado (25%) n = 1 → 18,8% n = 2 → 4,7% n = 3 → 1,2% n = 4 → 0,4%	
PC translúcido		
PC translúcido _{k=1}	Material virgem (100%) n=0 → 100%	

PC translúcido $k=0,90$	Material virgem (90%) n=0 → 90%	
	Material Reciclado (10%) n=1 → 9%	
	n=2 → 0,9%	
	n=3 → 0,1%	
PC translúcido $k=0,75$	Material virgem (75%) n=0 → 75%	
	Material Reciclado (25%) n=1 → 18,8%	
	n=2 → 4,7%	
	n=3 → 1,2%	
	n=4 → 0,4%	
PC translúcido $k=0,50$	Material virgem (50%) n=0 → 50%	
	Material Reciclado (50%) n=1 → 25%	
	n=2 → 12,5%	
	n=3 → 6,3%	
	n=4 → 3,1%	
	n=5 → 1,6%	
	n=6 → 0,8%	
	n=7 → 0,8%	

PC opaco

PC opaco $k=1$	Material virgem (100%) n=0 → 100%	
PC opaco $k=0,90$	Material virgem (90%) n=0 → 90%	
	Material Reciclado (10%) n=1 → 9%	



3.4. Caracterização das moldações

Após a injeção de moldações com diferentes quantidades de material reciclado, procedeu-se à sua caracterização. Esta teve como principal objetivo permitir a comparação de propriedades antes e após a incorporação das diferentes percentagens de material reciclado.

A caracterização das moldações foi realizada tendo em conta as diferentes funções que cada um dos componentes desempenha no auto rádio.

• Blenda

Como a blenda, figura 14, é responsável pela ligação e suporte dos componentes foram realizados ensaios mecânicos de forma a garantir que o reciclado não altere as propriedades do material quando virgem e consequentemente reduza o desempenho do produto.

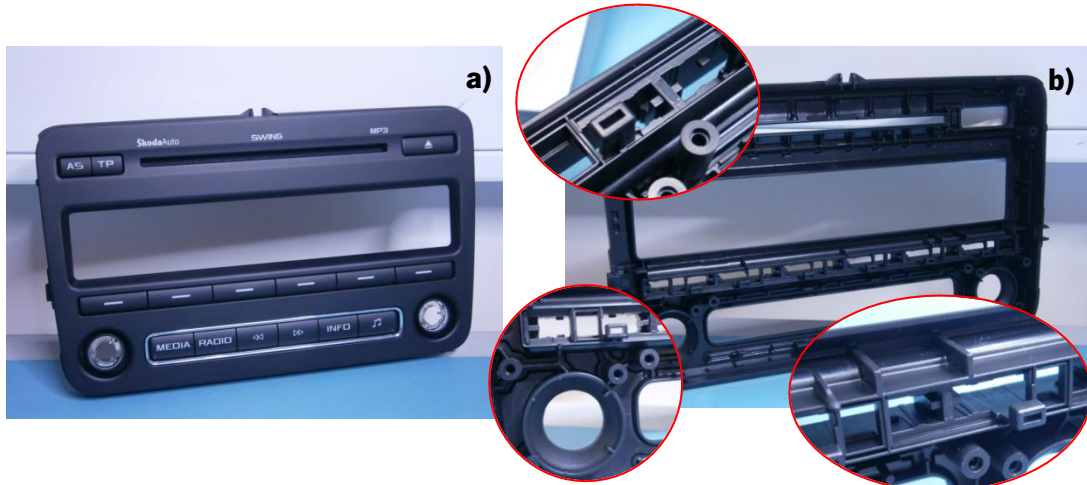


Figura 14. Blenda Skoda 25 a) zona exterior da blenda, b) zona interior da blenda

Uma vez que é um componente sujeito a acabamentos superficiais, como pintura e pad print (processo de pintura que transfere uma imagem 2D para a blenda) foi necessário a realização de ensaios de natureza ótica e superficial de forma a garantir a boa aparência do auto rádio. A incorporação do material reciclado poderá, proporcionar uma falta de adesão na tinta ou uma má qualidade da superfície da blenda inibindo a sua produção.

• Teclas

Como referido anteriormente as teclas são injetadas com diferentes materiais cujas funções diferem entre si. O PC opaco é responsável pelo encaixe e suporte da tecla na blenda enquanto o PC translúcido é responsável pela transmissão de luz nas teclas, figura 15.



Figura 15. Teclas *Skoda 25*

Desta forma os policarbonatos serão sujeitos a diferentes técnicas de caracterização. O PC translúcido será sujeito fundamentalmente a ensaios mecânicos enquanto o PC translúcido será submetido a ensaios de natureza ótica e de superfície.

Na figura 16 é apresentado um esquema resumo das técnicas utilizadas na caracterização dos diferentes materiais.

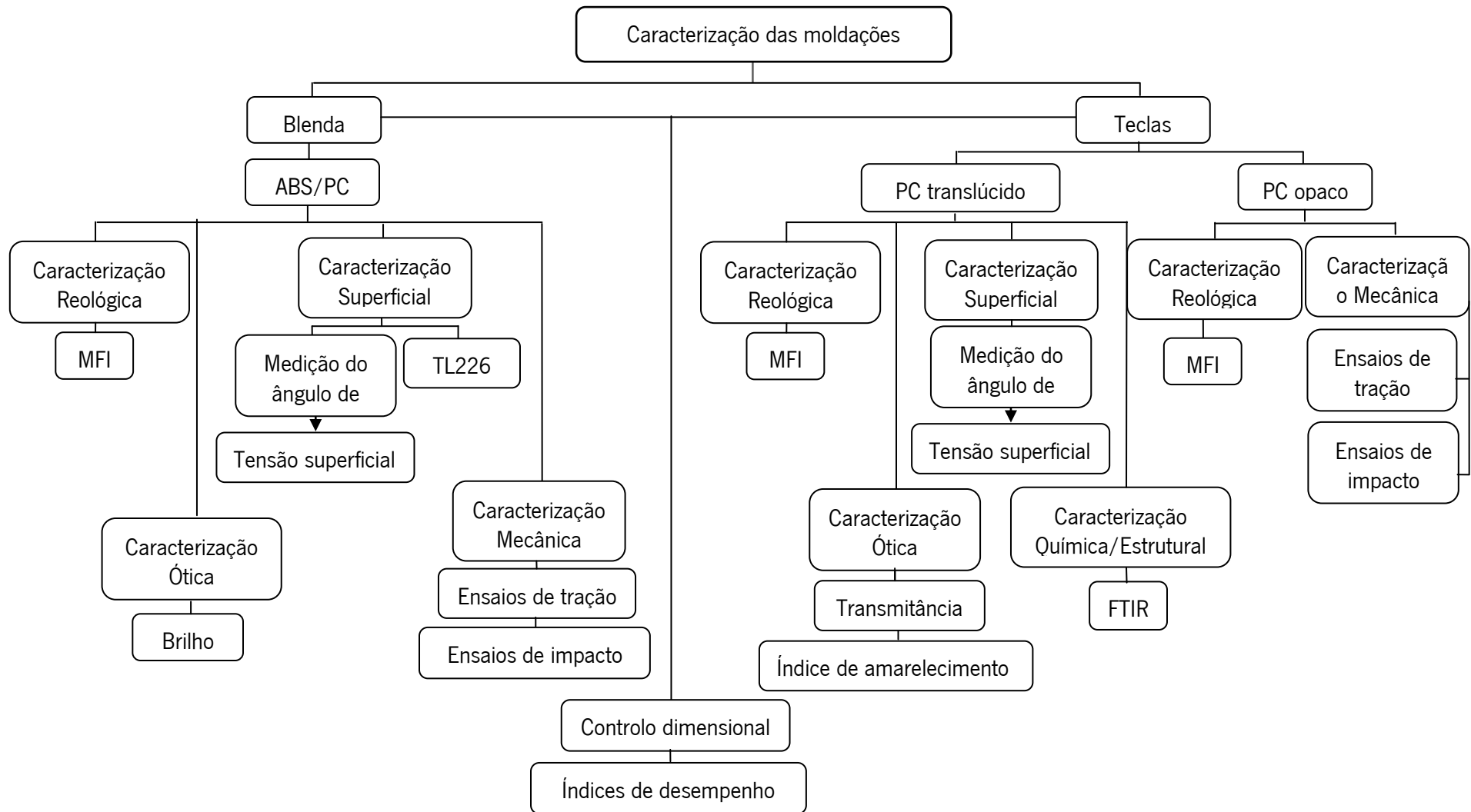


Figura 16. Técnicas de caracterização usadas na avaliação das propriedades dos diferentes materiais

3.4.1. Caracterização Reológica

3.4.1.1. Índice de fluidez (MFI - Melt Flow Index)

Este ensaio foi realizado com o objetivo de obter informação qualitativa relativa ao peso molecular dos vários materiais. Um valor elevado de MFI corresponde a um pequeno peso molecular e vice versa.

No ensaio de MFI mede-se o fluxo de polímero fundido através de um plastómetro de extrusão sob condições específicas de temperatura, carga e geometria de escoamento.

Após determinado intervalo de tempo, designado como tempo de corte a quantidade de material recolhida é pesada e normalizada para o número de gramas que teriam sido extrudidas em dez minutos. Os resultados do MFI são apresentados em gramas por dez minutos.

O Índice de fluidez foi determinado para os diferentes materiais num plastómetro de extrusão Daventest, segundo a Norma ASTM D1238-10, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

Para o ABS/PC o ensaio foi realizado à temperatura de 260°C e à carga de 5 kg e para os diferentes policarbonatos, foi usada uma temperatura de 300°C e uma carga de 2,1 kg [35], [37], [38].

Após cada ensaio as diferentes amostras (média de 5 amostras para cada mistura de material) foram pesadas numa balança Mettler Toledo modelo XS603S.

3.4.2. Caracterização Ótica

3.4.2.1. Medição do Brilho

O modo de como determinada superfície reflete a luz incidente é caracterizado pelo brilho. Este pode ser inerente ao material, em resultado do processo de moldação, ou em sequência da textura da superfície [40].

Superfícies espelhadas possuem elevado brilho, superfícies como o gesso têm menos brilho porque a sua reflexão é difusa.

O brilho é medido através de aparelhos específicos, designados por medidores de brilho. Estes geralmente medem o brilho em 3 ângulos base de incidência, 20 °, 45 ° e 60 °. Conforme aumenta o ângulo de incidência obtêm-se valores de brilho diferentes.

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D2457-13 Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics, com um medidor de brilho NYK-Gardner usando um ângulo de incidência de 60°.

O brilho foi medido em 3 diferentes zonas de cada amostra, figura 17. No total foram utilizadas 3 amostras para cada condição.

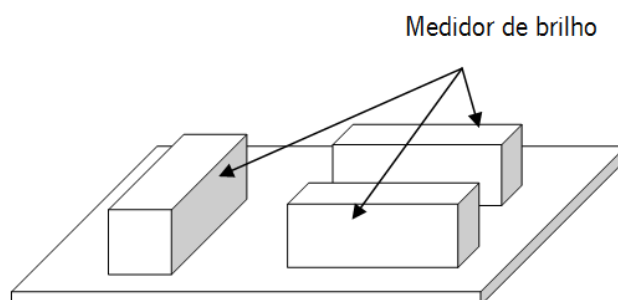


Figura 17. Posição do medidor de brilho nas diferentes zonas da amostra onde foi medido o brilho

3.4.2.2. Medição da Transmitância

A avaliação da transparência de amostras pode ser efetuada a partir da medição da transmitância luminosa pelas amostras, num medidor de turbidez.

Esta define-se como a relação entre os feixes de luz transmitida e incidente.

$$\textit{Transmitância} = \frac{\text{fluxo de luz transmitida}}{\text{fluxo de luz incidente}} \quad (4)$$

Através de medições da transmitância foi possível calcular a percentagem de luz que atravessa o PC translúcido e comparar este valor com os resultados obtidos nas amostras com incorporação de reciclado.

A transmitância foi medida através de um medidor de turbidez Hazegard System modelo XL-211segundo seguindo a norma ASTM D1003-97 Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. O ensaio foi realizado a uma média de 10 amostras.

3.4.2.3. Índice de amarelecimento - Yellow Index

O índice de amarelecimento é um valor calculado a partir de dados espectrofotométricos que descrevem a mudança de cor de uma amostra de teste a partir de clara ou branca a amarelo.

Este ensaio foi realizado num espectrofotómetro Datacolor modelo Spestrafash SF600 segundo a norma ASTM E313-10 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates. Foram medidas 10 amostras para cada condição.

3.4.3. Caracterização da superfície

3.4.3.1. Medição do Ângulo de contacto

A energia superficial, também designada por tensão superficial, de um sólido pode ser determinada indiretamente através de medidas de ângulos de contacto. Este representa uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um determinado líquido, característica determinante para uma boa adesão entre o revestimento e o polímero.

Um líquido molha o sólido quando a sua energia superficial é mais fraca que a energia superficial do sólido. Para ângulos de contacto maiores que zero, a equação de Young descreve o equilíbrio entre a energia superficial do sólido e do líquido:

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

Onde θ é o ângulo de contacto e γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} são as três energias livres da interface do vapor – líquido, sólido – vapor e sólido – líquido, respetivamente [41]. A Figura 18 mostra como se obtém experimentalmente o ângulo de contacto:

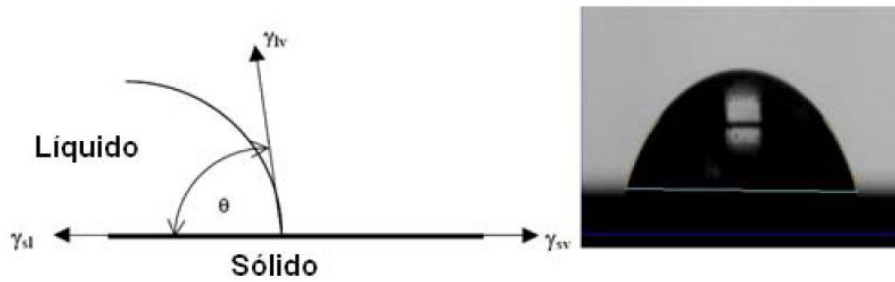


Figura 18. Ângulo de contacto numa superfície [41]

As medidas do ângulo de contacto foram feitas no equipamento Data Physics Contact Angle System OCA, usando o método da gota séssil e água destilada como líquido de teste. O volume de cada gota foi de 3 μ l.

A água destilada é usada na maioria dos testes como líquido de prova. Possui uma tensão superficial elevada, cerca de 72mN/m, em comparação com a maioria dos polímeros, onde a tensão superficial é tipicamente da ordem dos 20 – 30 mN/m [41].

Foram realizados 10 medições em cada amostra, conforme o exemplificado da figura 19, num total foram usadas 3 amostras para cada condição, de forma a estudar a influência da incorporação de reciclado nos diferentes substratos.

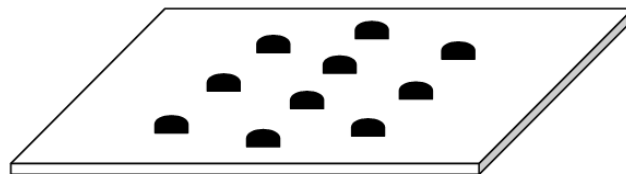


Figura 19. Ilustração da colocação das gotas de água nos ensaios de ângulo de contacto

Os valores apresentados são os valores médios dos ângulos de contacto do lado direito e do lado esquerdo.

3.4.3.2. Avaliação da pintura (TL226)

A avaliação do comportamento do revestimento/ pintura foi efetuada segunda a norma TL226 Paint Coating on Materials Used in the Vehicle Interior Trim. Esta é uma norma do grupo Volkswagen que se aplica a materiais usados em interiores de automóveis, e determina a realização de uma série de ensaios que avaliam a qualidade superficial do produto, como os que se descrevem de seguida.

3.4.3.2.1. Adesão- *Crosscut test*

O *crosscut test* é um ensaio qualitativo usado para testar a aderência da camada de tinta seca sobre o substrato por meio de uma série de cortes através do revestimento.

O procedimento de ensaio seguiu a Norma DIN EN ISO 2409-07 Paints and varnishes- Cross-cut test, à temperatura 23°C e 42% de humidade relativa.

A distância entre cortes foi de 1mm (6 cortes a fazer ângulos de 90°).

A fita adesiva (Beiersdorf - tesafilm nº 4101) foi aplicada sem bolhas na superfície anteriormente limpa com um pincel macio e arrancada bruscamente a um ângulo de 90°.

Seguidamente verificou-se a quantidade de tinta que foi arrancada pela fita adesiva e comparou-se os diferentes substratos.

3.4.3.2.2. Resistência a Riscos

A resistência ao risco de um determinado material plástico é definida como a resistência oferecida pelo material a uma força mecânica, por exemplo uma aresta afiada ou um objeto arredondado.

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma PV 3952-02 Plastic Interior Components Testing of Scratch Resistance. Os parâmetros climáticos de laboratório foram 22,8°C e 45% de humidade.

A resistência aos riscos foi testada com um medidor de dureza Erichen, tipo 318, com uma carga de 10N e uma agulha de teste de 1 mm.

O instrumento riscou a peça a uma velocidade de 1mm/seg. Um colorímetro foi então utilizado para determinar o desvio cromático em relação à superfície sem arranhões.

3.4.3.2.3. Resistência à temperatura- Envelhecimento térmico

Para simular o seu envelhecimento as peças foram colocadas no interior de um forno de circulação mecânica a uma temperatura de 90° C durante 240h.

Após uma hora à temperatura ambiente o *crosscut test* e o ensaio de resistência a riscos foram realizados a uma temperatura de 23°C e 48% de humidade relativa.

3.4.3.2.4. Resistência às Intempéries- Clima constante com condensação de água

As peças foram submetidas ao teste de clima de acordo com a norma DIN EN ISO 6270-07 Paints and varnishes- determination of resistance to humidity. A temperatura utilizada foi 40°C e a humidade relativa foi de 100% e a duração do ensaio foi 240h.

A avaliação da amostra através do *crosscut test* e da resistência a riscos foi realizada passado meia hora do final do período de envelhecimento, de acordo com a Norma DIN EN ISO 4628-03 Paints and varnishes- Evaluation of degradation of coatings.

3.4.3.2.5. Resistência ao envelhecimento- Envelhecimento por hidrólise

As amostras foram submetidas a uma câmara climática durante 72h a uma temperatura de 90°C e humidade relativa igual ou superior a 96%.

Após uma hora à temperatura ambiente de 22,8°C, e humidade relativa de 51% foi realizado o *crosscut test* e aferida a resistência aos riscos.

3.4.3.2.6. Resistência a cremes

O comportamento do revestimento de tinta sob a influência de cremes (protetor solar e creme de mãos) foi analisado segundo a Norma PV 3964-08, Surfaces in the Passenger Compartment: Testing of Cream Resistance.

A temperatura e humidade relativa do laboratório foram 23,5°C e 52% respetivamente.

3.4.4. Caracterização química/ estrutural

3.4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier – FTIR

As propriedades de um polímero, nomeadamente as óticas como o índice de amarelecimento ou transmitância, são consequência da sua estrutura, em termos de composição química e configuração molecular.

As alterações químicas que podem ocorrer num polímero sujeito a sucessivos ciclos de processamento são cisão de cadeia molecular acompanhada de eventuais reações de oxidação e formação de reticulações [42] [43] [44].

De modo a obter informação acerca dos mecanismos de degradação que ocorrem nos materiais quando incorporados com reciclado mediu-se a formação ou desaparecimento de certos grupos das cadeias poliméricas usando espectroscopia de infravermelhos.

Para tal usou-se um espectrofotómetro FTIR, Perkin Elmer série 1600.

A preparação das amostras, neste caso filmes moldados por compressão, efetuou-se numa prensa Specac modelo 15011, a uma pressão constante de 8 bar.

O ensaio foi realizado para cada uma das misturas.

3.4.5. Caracterização mecânica

O comportamento mecânico dos materiais utilizados foi caracterizado com base na medição da resistência ao impacto e em ensaios de tração.

3.4.5.1. Ensaio de Tração

Quando se pretende caracterizar mecanicamente determinado produto a realização de ensaios de tração é fundamental. O comportamento à tração varia de material para material, com as condições do ensaio, como temperatura e velocidade de deformação, e com o tipo de provetes.

Este consiste basicamente em submeter um corpo de prova de geometria definida, a um esforço crescente de tração, aplicado continuamente até à rotura e no simultâneo registo do alongamento em função da força aplicada.

As propriedades mecânicas analisadas a partir dos resultados dos ensaios de tração foram tensão de cedência, deformação de cedência, tensão de rotura e deformação de rotura tendo sido obtidas através das respetivas curvas força- alongamento.

Os ensaios de tração foram efetuados numa máquina de tração Zwick modelo Roell Z005 de carga máxima 5 kN, com uma célula de carga de 2kN. Devido à indisponibilidade de extensómetro não foi possível analisar o módulo de elasticidade dos diferentes materiais.

O procedimento de ensaio seguiu a Norma ISO 527-1:1995 Plastics- Determination of tensile properties, à temperatura 23°C e 55% de humidade.

A velocidade de afastamento das amarras da máquina de tração foi de 50mm/min e a distância inicial entre as amarras foi de 110mm.

Foram testados 10 provetes para cada tipo de material.

3.4.5.2. Ensaio de Impacto

A solicitação por impacto é um esforço dinâmico que se produz quando dois objetos chocam ou quando um objeto em movimento atinge uma estrutura e depende acentuadamente da temperatura [40].

Existem diferentes tipos de ensaios de impacto, o utilizado foi o de pêndulo Izod. Neste, como o próprio nome indica, a carga é aplicada por um pêndulo de energia potencial conhecida em queda livre. Quando este embate no corpo de prova, que geralmente possui um entalhe que serve para definir o ponto de rotura, rompe-o e a máquina na qual se realizou o ensaio indica imediatamente o valor da energia absorvida para deformar o corpo de prova.

A resistência ao impacto foi determinada de acordo com a Norma ASTM D256-04 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, à temperatura de 23°C e 55% de humidade relativa.

Os ensaios foram realizados em 10 amostras de cada mistura numa máquina CEAST modelo 6545/000 e os entalhes (aproximadamente 2.54mm) no centro de cada provete foram feitos por uma máquina de entalhe da mesma marca.

3.4.6. Controlo dimensional

O controlo dimensional é um método capaz de verificar as características dimensionais das peças e de equipamentos completos, tendo como objetivo principal garantir a montagem e o bom funcionamento das peças e componentes de equipamentos.

Este ensaio foi realizado medindo pontos específicos dos componentes com o auxílio de aparelhos de medição designados por paquímetros e micrómetros.

3.4.6.1. Índices de desempenho (Pp e Ppk)

Para medir a capacidade de um processo utilizam-se índices de desempenho que analisam se a amostra gerada no processo tem condições de atender as especificações estabelecidas pelo cliente. Neste contexto foram calculados os índices de desempenho potencial e nominal do processo, Pp e Ppk para realizar uma análise dimensional às peças que se pretendem estudar.

O índice de desempenho potencial do processo compara o desempenho com as especificações do cliente. Fornece assim uma média que indica como o processo atende as necessidades de variabilidade.

$$Pp = \frac{LSE - LIE}{6\sigma} \quad (6)$$

O índice de desempenho nominal do processo tem em consideração a centralização do processo e o seu desempenho. Numa distribuição bilateral, como é o caso, o valor deste índice será sempre igual ou inferior ao valor Pp caso o processo esteja centralizado.

$$Ppk = \frac{LSE - \mu}{3\sigma}; \frac{\mu - LIE}{3\sigma} \quad (7)$$

Sendo:

LSE: Limite superior de especificação;

LIE: Limite inferior de especificação;

σ : Desvio padrão da amostra;

μ : Média do processo.

O ensaio consiste em retirar trinta injeções seguidas após a estabilização da máquina de injeção. Posteriormente faz-se a medição em zonas específicas da peça e calcula-se os valores de Pp e ao Ppk. Caso:

Pp e Ppk <1,33: Processo incapaz;

1,33 ≤ Pp e Ppk <1,67: Processo aceitável;

Pp e Ppk ≥1,67: Processo capaz.

Capítulo 4

Análise e discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados, analisados e discutidos os resultados resultantes da caracterização das moldações produzidas.

Para uma melhor compreensão da exposição dos resultados o presente capítulo encontra-se dividido em duas partes. Uma referente aos resultados obtidos com o material da blenda *Skoda25*, o ABS/PC, e outra com os resultados dos materiais utilizados para a produção das teclas *Skoda25*, o PC translúcido e o PC opaco. Dependendo da função que cada material desempenha, os diferentes materiais foram sujeitos a diferentes técnicas de caracterização.

Assim sendo os resultados encontram-se organizados da seguinte forma:

□ Blenda Skoda25

Material: ABS/PC

- Caracterização reológica
 - Índice de fluidez - MFI
- Caracterização ótica
 - Brilho
- Caracterização de superfície
 - Medição do ângulo de contacto/ tensão superficial
 - Ensaio TL226
- Caracterização mecânica
 - Ensaio de tração em provetes normalizados
 - Ensaio de tração em amostras retiradas à Blenda Skoda25
 - Ensaio de impacto em provetes normalizados
- Controlo dimensional
 - Índices de desempenho

□ Teclas Skoda25

Material: PC translúcido

- Caracterização reológica
 - Índice de fluidez- MFI
- Caracterização ótica
 - Índice de amarelecimento- Yellow Index
 - Transmitância

- Caracterização superficial
 - Medição do ângulo de contacto/ Tensão superficial
- Caracterização química/ estrutural
 - FTIR
- Controlo dimensional
 - Índices de desempenho

Material: PC opaco

- Caracterização reológica
 - Índice de fluidez- MFI
- Caracterização mecânica
 - Ensaio de tração em provetes normalizados
 - Ensaio de impacto em provetes normalizados
- Controlo dimensional
 - Índices de desempenho

4.1. Blenda Skoda25

Os resultados obtidos na caracterização da blenda *Skoda25* encontram-se representados na tabela 12.

Tabela 12. Resultados obtidos na caracterização da blenda *Skoda25*

ABS/PC		
	Material Virgem	Mistura com 25% reciclado
Índice de fluidez- MFI	21,5±0,3 g/10mim	22,1±0,1 g/10min
Brilho	2,2±0,05 UG	2,1±0,03 UG
Ângulo de contacto/ tensão superficial	45,2±0,8° / 50,7±0,8 mN/m	55,0±1,0° / 41,3±1,0 mN/m
Resistência à tração (provetes normalizados)	$\sigma_{Ced} = 50,1 \pm 0,3 \text{ MPa}$ $\epsilon_{Ced} = 6,3 \pm 0,2\%$ $\sigma_{Rot} = 40,3 \pm 0,8 \text{ MPa}$ $\epsilon_{Rot} = 20,3 \pm 1,5\%$	$\sigma_{Ced} = 50,5 \pm 0,3 \text{ MPa}$ $\epsilon_{Ced} = 6,3 \pm 0,1\%$ $\sigma_{Rot} = 40,1 \pm 0,8 \text{ MPa}$ $\epsilon_{Rot} = 19,7 \pm 3,1\%$

Resistência à tração (amostras retiradas da blenda)	Força = 1643,0±21,7 N Alongamento = 5,8±0,6 mm	Força = 1632,2±23,4 N Alongamento = 5,5±0,2 mm
Resistência ao impacto	57,1±5,4 kJ/m ²	57,1±2,5 kJ/m ²
Índices de desempenho	Pp (M12) =4,2	Pp (M12) =4,0
	Ppk (M12) =1,8	Ppk (M12) =2,8
	Pp (J8) =3,4	Pp (J8) =2,6
	Ppk (J8) =2,7	Ppk (J8) =2,3

4.1.1. Caracterização reológica

4.1.1.1. Índice de fluidez (MFI – Melt flow index)

O MFI é uma propriedade importante uma vez que fornece informações úteis acerca da variação da massa molecular do polímero.

A figura 20 mostra a variação do índice de fluidez para o material usado na produção da blenda *Skoda25*, ao longo dos quatro ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem).

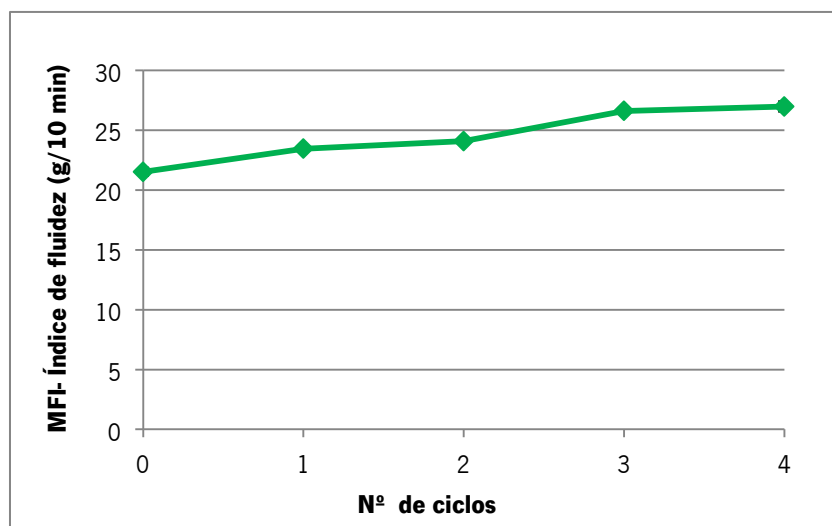


Figura 20. Variação do índice de fluidez do ABS/PC com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)

Com o aumento do número de ciclos (granulação + injeção) o MFI do ABS/PC aumenta

de 21,5g/10min a 26,9g/10min, um aumento que corresponde a aproximadamente 25% do valor inicial. O aumento da fluidez do material não é linear, sendo superior do 2º para o 3º ciclo.

O acréscimo do MFI, traduzido numa maior fluidez do material pode ser justificado pela oxidação do polibutadieno enxertado que conduz à degradação da fase SAN. A viscosidade do SAN diminui devido à redução da massa molecular após múltiplos reprocessamentos a temperaturas elevadas [45] [46].

A degradação do ABS pode também levar à formação de estruturas reticuladas formadas durante a degradação da fase butadieno. Este mecanismo não foi predominante, uma vez que nesse caso iria provocar inversamente uma diminuição do índice de fluidez do material [15].

A diminuição da viscosidade do material pode ainda estar relacionada, em parte com a redução do peso molecular do policarbonato proveniente da redução do comprimento da cadeia polimérica por mecanismos de degradação durante repetidos processamentos [18].

Apesar dos resultados obtidos expressarem explicitamente um aumento da fluidez do material em função do número de ciclos, que de certo modo evidencia algum tipo de degradação sofrida pelo ABS/PC quando sujeito a repetidos ciclos de processamento, o maior interesse seria saber de que forma é que esta degradação afetaria a mistura $k= 0,75$ (75% material virgem + 25% material reciclado) para a produção da blenda *Skoda25*.

O comportamento de um determinado material quando exposto a múltiplos processamentos pode ser expresso por meio de gráficos que relacionam a fração da propriedade original com o número de ciclos para diferentes teores de polímero virgem (parâmetro k). Estes gráficos são vulgarmente designados por curvas de degradação, ainda que por vezes a relação seja aproximadamente linear.

A curva de degradação do ABS/PC para $k=0$ encontra-se ilustrada na figura 21. Representam-se os pontos experimentais e a reta que melhor os aproxima.

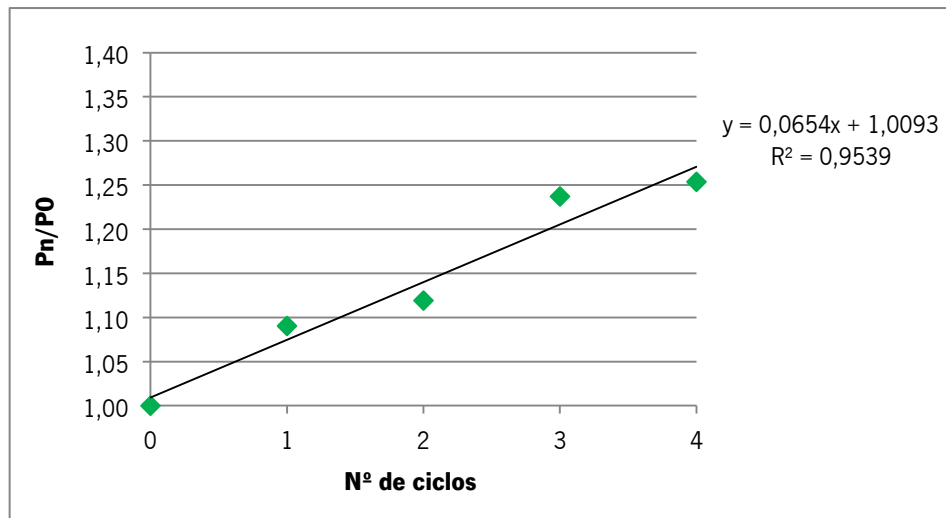


Figura 21. Dependência do MFI do ABS/PC com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)

Através da curva de degradação e de modelos teóricos capazes de prever as propriedades de misturas de polímeros virgens e reciclados foi possível obter o valor esperado de MFI para a mistura pretendida [10].

Como a propriedade do ABS/PC varia linearmente com o número de ciclos de processamento e se pretende obter a propriedade do material ao fim de um elevado número de ciclos a equação usada, foi a seguinte:

$$\frac{P_{\infty}}{P_0} = \frac{k - t(1 - k)}{k} \quad (1.1)$$

Sendo que $t=0,0654$, o valor do MFI para a mistura $k=0,75$ é 22,0g/10min, tabela 13. Este valor situa-se entre o valor de MFI do material virgem ($n=0$) e o material que foi processado apenas uma vez ($n=1$), o que significa que a variação de massa molecular do polímero não será elevada para esta incorporação de reciclado.

Tabela 13. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do ABS/PC)

Modelo	MFI $_{k=0,75}$ (g/10min)
Perda de propriedade linear: Lei linear das misturas	22,0
Experimental	22,1

Para confirmar esta previsão determinou-se o MFI da mistura. O valor obtido experimentalmente foi 22.1 g/10min, muito semelhante ao alcançado através da lei linear das misturas. Desta forma é possível obter o valor estimado do MFI para qualquer valor de incorporação de reciclado.

4.1.2. Caracterização ótica

4.1.2.1. Brilho

O aspeto dos componentes moldados por injeção para o interior de um automóvel é cuidadosamente avaliado durante o desenvolvimento do produto. Um defeito na sua superfície, como mudanças no brilho, é suficiente para que o cliente suspenda a sua produção em massa. A introdução de 25% de material reciclado no ABS/PC pode de alguma forma influenciar o brilho medido na superfície da blenda depois de pintada.

Desta forma mediu-se o brilho das placas a 60° (ângulo de medição usado durante a produção das blendas *Skoda25*) após injetadas e submetidas ao processo de pintura. Os resultados encontram-se na figura 22.

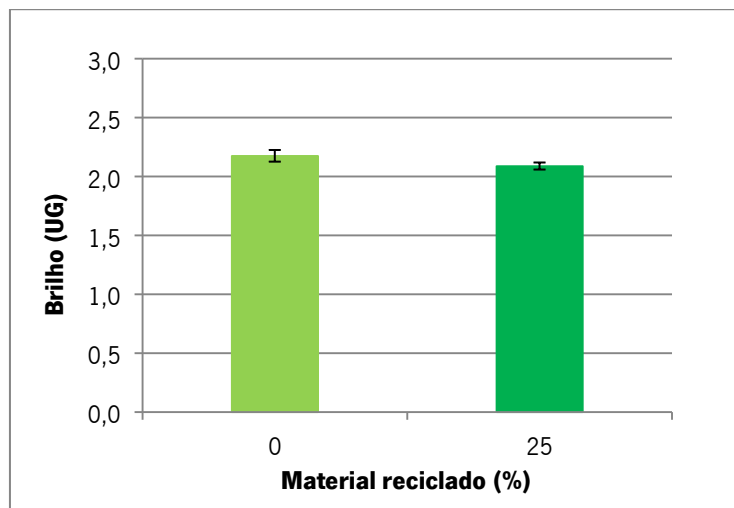


Figura 22. Valor do brilho do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado

Pode observar-se que a introdução de 25% de reciclado não causou alterações expressivas no brilho das placas. O decréscimo foi de apenas 4,0% em relação ao valor obtido nas placas injetadas com material virgem. Em ambas as amostras os valores são baixos uma vez que se trata de uma pintura baça.

Esta diferença pode ser menor do que a que seria obtida nas placas injetadas, uma vez que, como foi referido anteriormente o brilho não foi medido diretamente sobre a superfície do material mas sim na superfície do revestimento (tinta), que é igual em ambos os materiais.

Embora não se possa generalizar, uma vez que não foram encontrados resultados publicados sobre este assunto, no caso em estudo, os resultados obtidos mostraram que a incorporação de 25% de reciclado não conduziu a alterações significativas nos valores do brilho das peças pintadas.

4.1.3. Caracterização de superfície

4.1.3.1. Ângulo de contacto

A tensão superficial de um material sólido pode ser determinada diretamente através de medições do ângulo de contacto.

O ângulo de contacto representa uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por determinado líquido. Esta característica é fundamental para uma boa adesão entre o revestimento e o polímero. Este pode ser medido colocando uma gota de determinado líquido puro num sólido. Este irá formar um ângulo de contacto θ ao interagir com o substrato.

O valor do ângulo de contacto dependerá da competição entre as forças de coesão líquido-líquido e das forças de adesão líquido-sólido.

Na figura 23 pode observar-se a diferença entre os ângulos de contacto formados por uma gota de água destilada em ambos os substratos (com e sem material reciclado).

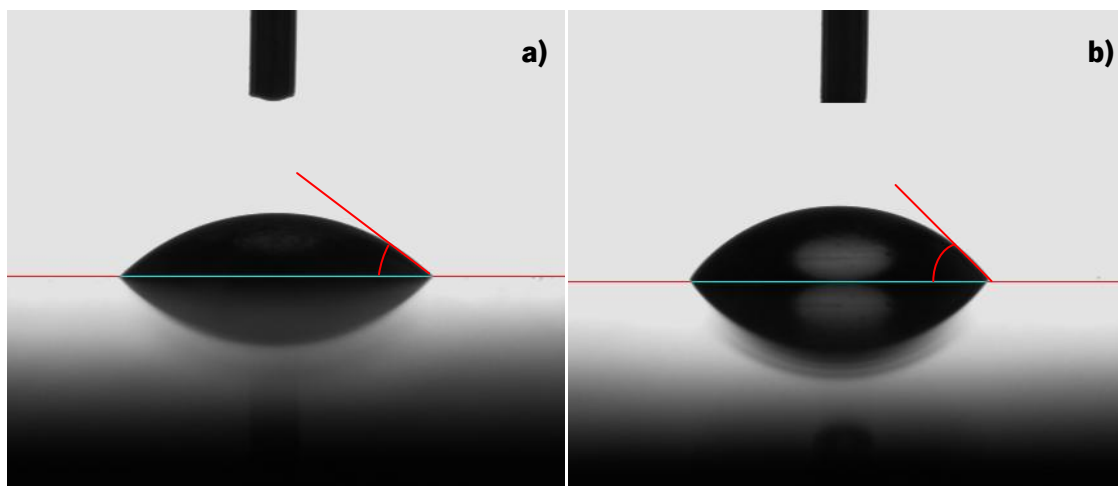


Figura 23. Ângulo de contacto de uma gota de água destilada no ABS/PC a) sem incorporação de material reciclado, b) com 25% de material reciclado.

Como pode ser observado o líquido espalha-se melhor no material sem incorporação de material reciclado, figura 23 a), e portanto o seu ângulo de contacto é menor.

Quanto menor for o valor do ângulo de contacto maior é a molhabilidade do substrato, o que proporciona uma maior adesão entre o revestimento, neste caso tinta, e o substrato.

Na tabela 14 encontram-se os valores obtidos no ensaio do ângulo de contacto e correspondentes valores de tensão superficial. Esta pode ser definida como sendo o trabalho necessário para separar duas superfícies.

Tabela 14. Resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contacto e respetivos valores de tensão superficial do ABS/PC

Material reciclado (%)	Ângulo de contacto (°)	Tensão Superficial (mN/m)
0	45,2	50,7
25	55,0	41,3

Os valores do ângulo de contacto aumentam cerca de 20% com a incorporação dos 25% de material reciclado. Este aumento traduz-se numa diminuição da tensão superficial também em cerca de 20%, figura 24.

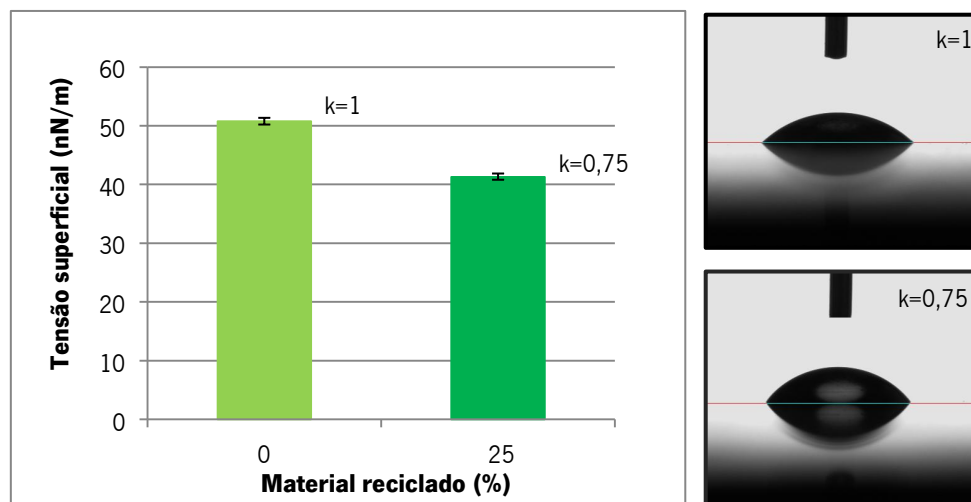


Figura 24. Tensão superficial do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado

Estes resultados estão de acordo com a literatura. De acordo com os resultados de Demarquette et al [33] e Park, H. S. [47] a tensão superficial aumenta com o aumento da massa molecular do polímero. Como foi possível comprovar através de ensaios de MFI, a massa

molecular do ABS/PC diminui ligeiramente com a incorporação de material reciclado. Isto pode explicar que o valor da tensão superficial com a introdução de material reciclado sofra um decréscimo.

4.1.3.2. TL 226

Os ensaios da TL 226 tiveram como grande objetivo analisar a qualidade da pintura nos diferentes substratos quando sujeitos a ambientes agressivos.

Para o efeito foram simuladas diferentes condições climáticas com o intuito de testar algumas variantes como o envelhecimento da blenda, a sua resistência à temperatura ou a intempéries. Após estes ensaios foi realizado o teste de resistência aos riscos e o *crosscut test*, figura 25.





Figura 25. Resultados TL 226: *Croscut test* e resistência a riscos em a) condições normais; após ensaio de: b) resistência à temperatura (envelhecimento térmico) c) resistência às Intempéries (clima constante com condensação de água) d) resistência ao envelhecimento (envelhecimento por hidrólise) e) resistência a cremes

Os ensaios demonstram que os 25% de reciclado não têm qualquer influência na adesão da tinta ao substrato. É ainda possível verificar que a cor após realizado o ensaio da resistência aos riscos não diferiu da original.

Os resultados permitiram concluir que a incorporação de 25% de material reciclado não tem interferência na qualidade final da pintura imposta à blenda no final de cada ciclo de processamento.

4.1.4. Caracterização mecânica

4.1.4.1. Resistência a tração em provetes normalizados

As propriedades usadas para caracterizar o comportamento do material à tração, e os resultados obtidos, apresentam-se na tabela 15 e descrevem-se de seguida.

Tabela 15. Resultados obtidos nos ensaios de tração ao ABS/PC, virgem e com 25% de material reciclado

	ABS/PC virgem	Mistura com 25% reciclado
Tensão de cedência (MPa)	50,1±0,3	50,5±0,3
Deformação de cedência (%)	6,3±0,2	6,3±0,1
Tensão de rotura (MPa)	40,3±0,8	40,1±0,8
Deformação de rotura (%)	20,3±1,5	19,7±3,1

• **Tensão de cedência**

Os valores da tensão de cedência obtidos através de ensaios de tração efetuados em provetes normalizados com ABS/PC e quando incorporado com 25% de material reciclado estão representados na figura 26.

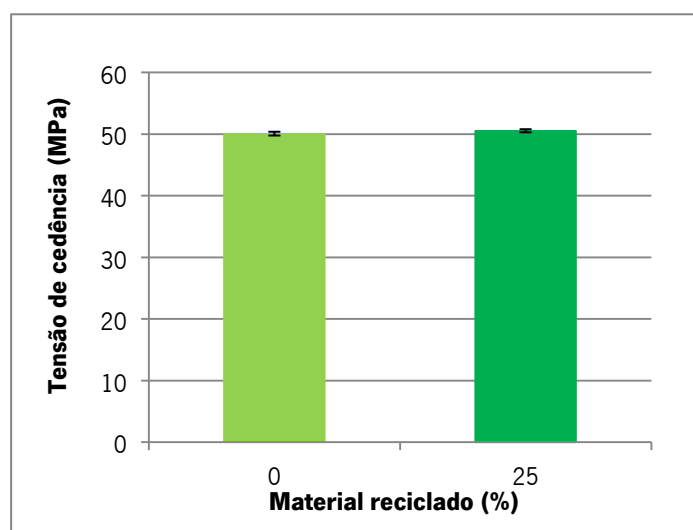


Figura 26. Tensão de cedência do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado

Os resultados indicam que a incorporação de 25% de material reciclado não afeta a tensão de cedência do material.

Estes resultados estão de acordo com os de La Mantia que em estudos relativos ao reprocessamento de ABS/PC verificou que propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e tensão de cedência mantinham-se inalteradas [48].

Estudos referentes ao reprocessamento dos materiais em separado, ABS e PC, mostram que a tensão de cedência do ABS mantém-se inalterada durante os primeiros 5 ciclos de processamento [46]. Ou que esta sofre um ligeiro aumento que pode estar relacionado com a

perda de pequenas moléculas e ligações cruzadas na fase borracha [49].

Assim como a tensão de cedência do ABS, a do PC também não é afetada durante os primeiros 5 ciclos de processamento [21].

Como explicado anteriormente, os 25% de material reciclado são constituídos por uma mistura de material reprocessado cujos ciclos variam de 1 a 4. Sendo que o material com 4 ciclos é aquele que está na mistura em menor quantidade, cerca de 0,4% da mistura total, é compreensível que o valor da tensão de cedência não varie com os 25% de material reciclado.

• Deformação de cedência

A variação da deformação de cedência com 25% de material reciclado quando comparada ao material totalmente virgem encontra-se na figura 27.

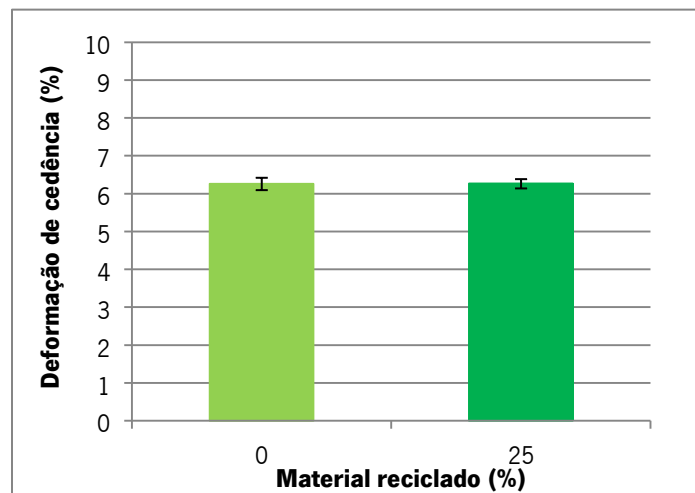


Figura 27. Deformação de cedência do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado

Como se pode verificar não houve alterações nos valores da deformação, estes mantiveram-se constantes e os respetivos desvios padrões bastante reprodutíveis.

Zenkiewicz et al. [50] mostram, em concordância com os resultados obtidos, que os valores de deformação de cedência do ABS não são afetados pelos subsequentes ciclos de processamento. Chrysostomou e Hashemi [21] obtiveram resultados semelhantes mas para o caso do policarbonato.

• **Tensão de rotura**

Na figura 28 encontram-se os resultados da tensão de rotura obtidos para o ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado.

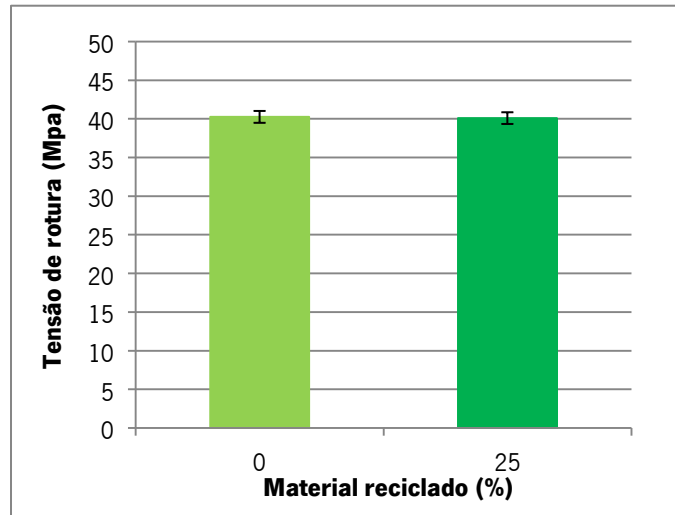


Figura 28. Tensão de rotura do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado

Mais uma vez a percentagem de material reciclado não afetou a propriedade do material. Os valores da tensão de rotura são praticamente iguais antes e após a introdução de 25% de reciclado.

Flores et al. [51] mostraram nos seus estudos relativos ao reprocessamento do PC que a tensão de rotura não é afetada pelo reprocessamento contínuo durante os primeiros 3 ciclos. No entanto os autores observaram que após o quarto e quinto ciclo esta diminui significativamente.

Zenkiewicz et al. [50] em estudos referentes ao reprocessamento do ABS verificaram que a tensão de rotura não é afetada pela injeção consecutiva (10 ciclos de processamento).

• **Deformação de rotura**

Os valores da deformação de rotura obtidos através de ensaios de tração para o ABS/PC encontram-se no gráfico da figura 29.

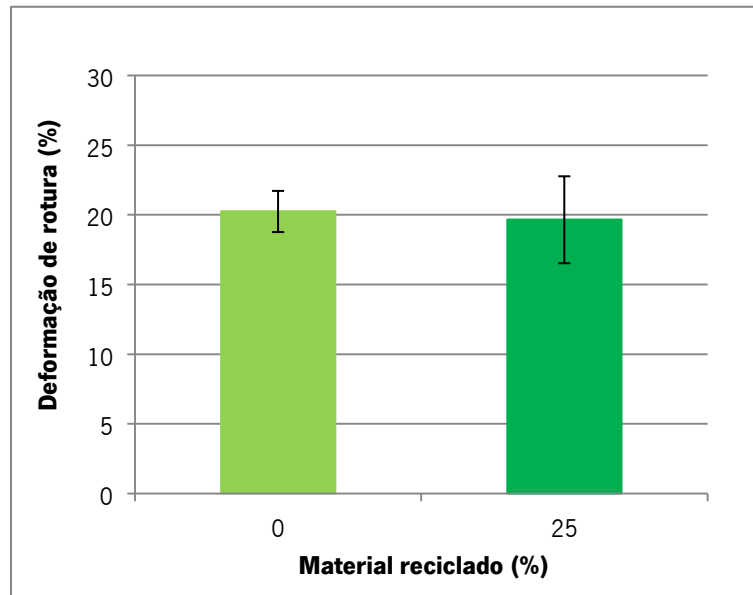


Figura 29. Deformação de rotura do ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado

Pode ser observado que a introdução de 25% de material reciclado ao ABS/PC não altera os valores da sua deformação de rotura.

Segundo La Mantia [48] a deformação de rotura do ABS/PC em função do número de processamentos é apenas afetada após o segundo ciclo, no entanto decresce muito rapidamente após o terceiro.

A perda de ductilidade com a incorporação de reciclado pode ser explicada considerando que as propriedades mecânicas do ABS são influenciadas pela quantidade da fase de butadieno no copolímero. A degradação desta fase ocorre provavelmente devido à tensão termomecânica sofrida pelo material durante o reprocessamento, que conduz à deterioração do desempenho mecânico [15].

Por outro lado, a diminuição do alongamento à rotura do ABS/PC pode também estar relacionada com a diminuição do peso molecular do PC (cisão da cadeia do polímero), comprovada pelos ensaios de MFI. Esta diminuição é também uma consequência habitual do reprocessamento.

4.1.4.2. Resistência à tração em provetes retirados da blenda *Skoda25*

Para testar o comportamento à tração da blenda foram ainda retiradas amostras na zona da linha de soldadura da blenda. Uma vez que não foi possível obter a área das amostras, devido à complicada geometria da blenda, apenas foi possível comparar os valores da força

máxima e do alongamento suportado pelas amostras.

• Força máxima

Através da figura 30 é possível comparar o valor da força máxima suportada pelas amostras com o material virgem e com 25% de incorporação de reciclado.

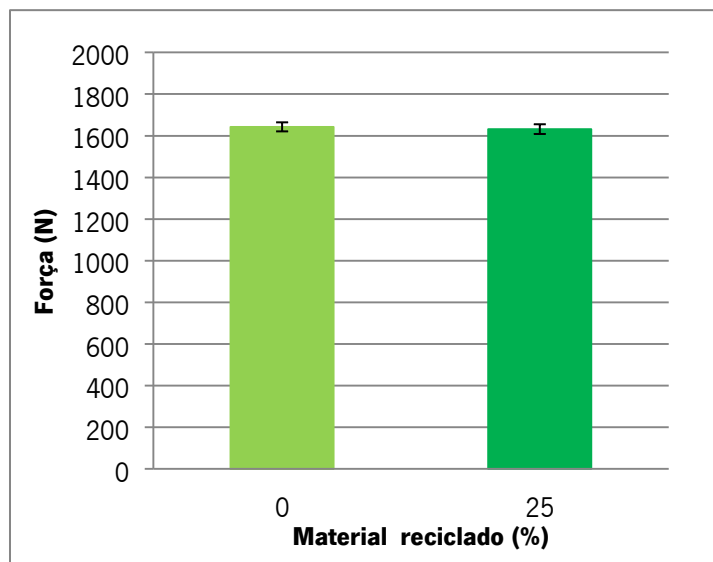


Figura 30. Força máxima suportada pelo ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado (provetes retirados da peça moldada - blenda).

A força suportada pelo ABS/PC virgem é basicamente a mesma que a suportada pelo material com 25% de material reciclado, a variação é inferior a 1% quando comparada ao material virgem.

• Alongamento

Ao contrário dos resultados obtidos para a força, a incorporação de 25% de material reciclado causou uma diminuição nos valores de alongamento do ABS/PC, figura 31.

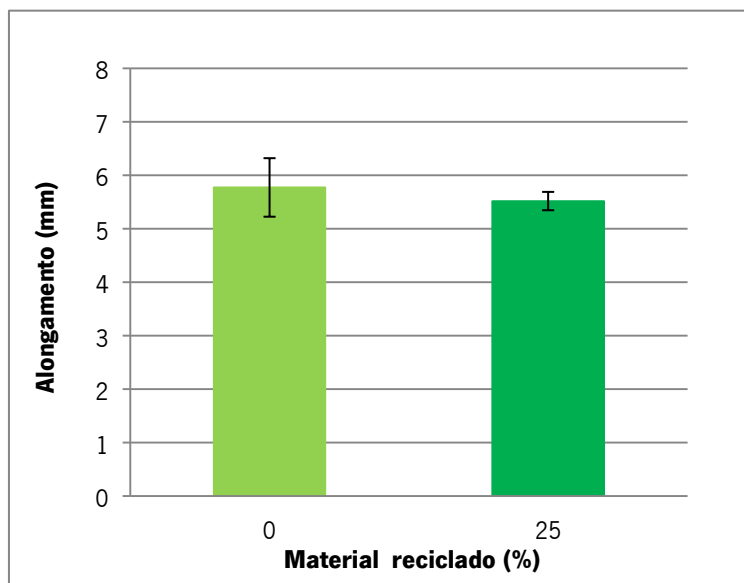


Figura 31. Alongamento sofrido pelo ABS/PC virgem e com 25% de material reciclado incorporado (provetes retirados da peça moldada - blenda)

O material reciclado causou um decréscimo de cerca de 5% no alongamento do material quando comparado ao material virgem. Este fato muito provavelmente está relacionado com a degradação da fase de borracha do ABS, polibutadieno, ou então com o encurtamento das cadeias de policarbonato devido ao reprocessamento e granulação do material. Ambos os fenômenos conduzem a perda de ductilidade do material, e assim a uma menor deformação.

4.1.4.3. Resistência ao impacto

A resistência ao impacto de um material é uma medida da energia que o material consegue absorver, através de movimentos das suas cadeias moleculares, antes de quebrar. Esta propriedade, normalmente analisada em estudos de reciclagem de materiais, é, das propriedades mecânicas, aquela que mais é afetada pelo número de processamentos do material.

Em particular no ABS, a resistência ao impacto é intrinsecamente dependente da fase de butadieno, a fase elastomérica. Este material é constituído por duas fases: a fase butadieno e uma fase rígida de SAN. A diminuição da resistência ao impacto é normalmente atribuída à degradação do butadieno. Esta degradação implica não só a perda das propriedades elastoméricas do butadieno, com a conseqüente perda de capacidade de dissipar energia, mas também pode provocar uma diminuição de adesão com a fase SAN que atua como um

concentrador de tensões [49] [15]. Isto tem consequências óbvias na energia total que consegue ser absorvida durante o impacto.

No caso do Policarbonato a diminuição da resistência ao impacto é habitualmente relacionada com a diminuição da massa molecular que ocorre devido a quebras da cadeia molecular que sucedem durante o reprocessamento do material [21] [18].

Na figura 32 representa-se a resistência ao impacto do ABS/PC medida em provetes normalizados injetados com material 100% virgem e com material contendo 25% de material reciclado.

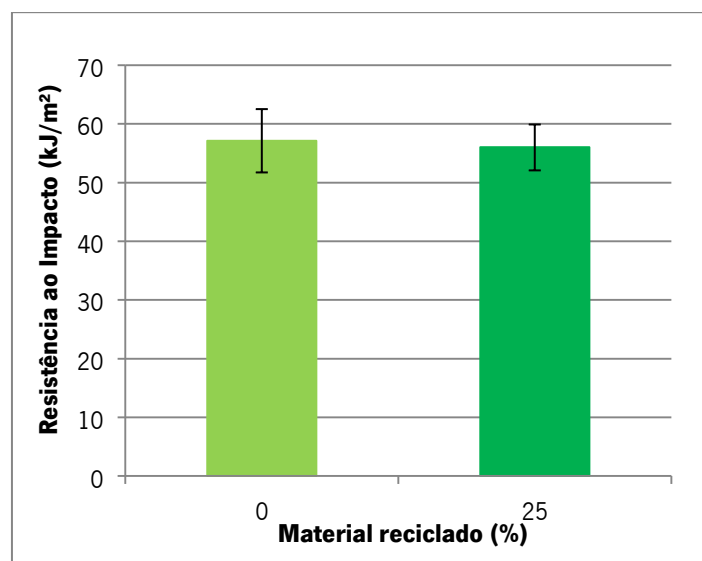


Figura 32. Variação da resistência ao impacto do ABS/PC virgem e incorporado com 25% de material reciclado

A resistência ao impacto não foi afetada com os 25% de material reciclado, os valores obtidos são praticamente equivalentes. Isto significa que a degradação ocorrida durante a granulação e reprocessamento dos 25% de material reciclado, medida indiretamente através dos ensaios de índice de fluidez, não influencia a resistência ao impacto do material.

Ronkay [52] e Chen et al. [53] estudaram a variação da resistência ao impacto em função do conteúdo de reciclado no policarbonato e no ABS respetivamente. Com 25% de reciclado ambos os materiais sofrem um ligeiro decréscimo nos valores da resistência ao impacto. Este foi atribuído, no caso do ABS, à degradação da fase de polibutadieno que provavelmente envolve alterações no peso molecular e ao aumento da rigidez do policarbonato que o torna menos dúctil.

No caso em estudo, porque o material não foi o mesmo, e talvez também devido ao

facto do processo de reciclagem (granulação + injeção) ter sido menos agressivo, esta diferença não se verificou.

4.1.5. Controlo dimensional

4.1.5.1. Índices de desempenho

Sempre que ocorre a moldação de um novo produto ou a moldação de determinado produto com diferente material é necessário a realização de um ensaio capaz de determinar se as suas dimensões se enquadram nas especificadas pelo cliente.

No caso das peças em questão este ensaio de controlo estatístico do processo foi realizado com base em índices de desempenho. Este consiste basicamente em retirar trinta injeções seguidas após a máquina de injeção ter estabilizado e medi-las em pontos específicos.

Foram então retiradas 30 blendas *Skoda25* de cada condição ($k=1$ e $k=0,75$) e medidas em dois locais diferentes, designados por M12 e J8.

• M12

Na realização dos ensaios ao índice de desempenho do processo três valores foram tidos em consideração. O valor nominal que corresponde a 222,9mm; o limite superior de especificação 223,1mm e finalmente o limite inferior de especificação que é 222,8mm. Na figura 33 é possível observar a que zona da blenda corresponde a posição M12.



Figura 33. Zona M12 da blenda Skoda 25

Os valores de Ppk e Pp obtidos nas blendas com material virgem e em material incorporado com 25% de reciclado são apresentados na tabela 16. Nesta encontram-se ainda a

média dos valores obtidos e respetivo desvio padrão.

De uma forma geral quanto maior for o valor de Pp menos provável é que o processo esteja fora das especificações. O valor de Ppk indica o quão próximo a média do processo está do valor nominal do processo.

Tabela 16. Valores de Pp e Ppk obtidos na zona M12 da blenda

	100% Virgem	75% Virgem + 25% Reciclado
Pp	4,2	4,0
Ppk	1,8	2,8
μ	222,8	222,9
σ	0,01	0,01

Como pode ser observado os valores obtidos para os diferentes índices de desempenho são em ambos os casos superiores ao valor mínimo aceitável (1,67) podendo afirmar-se que o processo é capaz e por isso se encontra dentro das especificações do cliente.

Analisando a média dos valores obtidos para as 30 moldações é possível observar que a média das moldações com 25% de material reciclado corresponde ao valor nominal. No caso das moldações injetadas com material virgem o valor da média obtida é ligeiramente mais baixo.

Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente na figura 34.

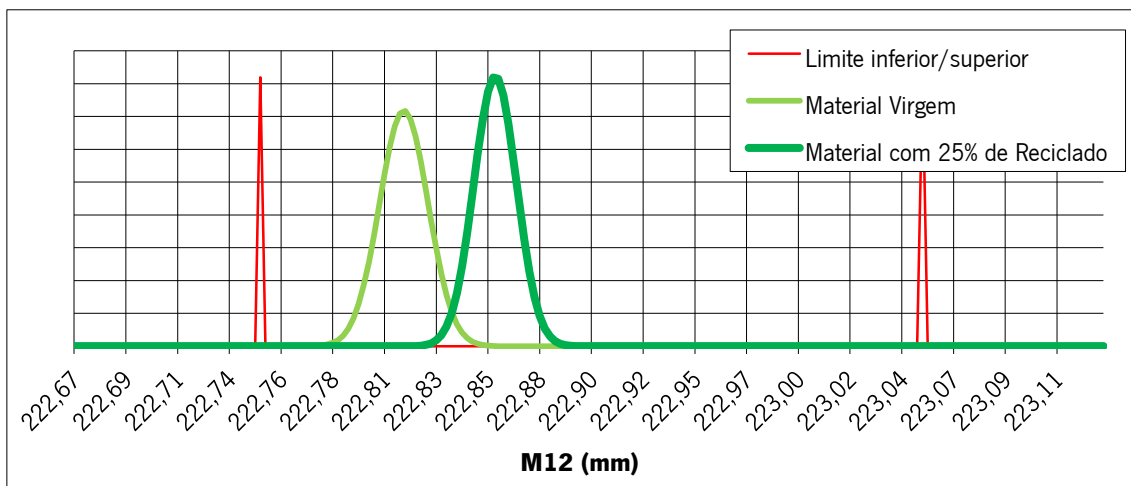


Figura 34. Gráfico da posição e distribuição dos valores obtidos para a dimensão M12 da blenda

Como seria de esperar ambas as curvas se encontram dentro dos limites especificados

pelo cliente (Pp e Ppk são ambos superiores a 1,67).

A curva correspondente às amostras de material virgem encontra-se ligeiramente mais à esquerda, resultado do mais baixo valor obtido para o índice Ppk. A curva correspondente ao material com 25% de reciclado encontra-se mais centrada (valor mais elevado de Ppk) e é mais estreita, ou seja a média das amostras encontram-se num menor intervalo de valores, resultando num maior valor de Pp.

• **J8**

A posição J8 da blenda corresponde à representada na figura 35.



Figura 35. Zona da blenda correspondente à dimensão J8

O valor nominal que corresponde a 136,5mm; o limite superior de especificação 136,6mm e finalmente o limite inferior de especificação que é 136,4mm foram tidos em consideração na análise de resultados, tabela 17.

Tabela 17. Valor de Pp e Ppk obtidos para a dimensão J8 da blenda

	100% Virgem	75% Virgem + 25% Reciclado
Pp	3,4	2,6
Ppk	2,7	2,3
μ	136,5	136,5
σ	0,01	0,01

Também para a posição J8 os resultados obtidos no cálculo dos diferentes índices de desempenho são superiores a 1,67 dando indicação que as dimensões das moldações se

encontram dentro dos limites estabelecidos.

A média dos valores para ambos os materiais é igual ao valor nominal e o desvio padrão bastante reproduzível.

No gráfico da figura 36 é possível observar os resultados. Estes indicam a posição e distribuição da medição das amostras.

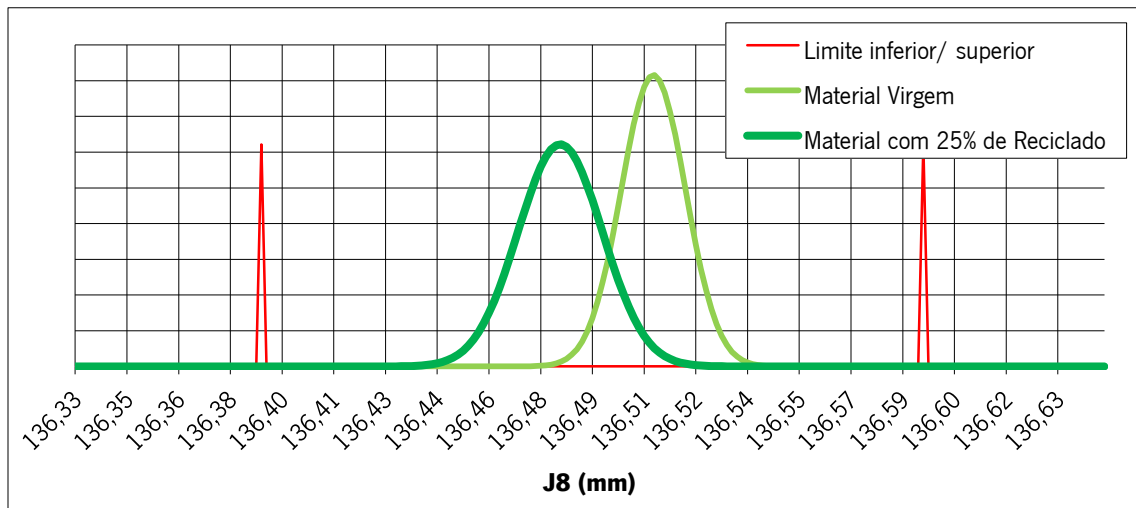


Figura 36. Gráfico correspondente à posição e distribuição dos valores obtidos na medição J8 da blenda

Ambas as curvas se encontram dentro da distribuição pretendida. A que corresponde ao material virgem tem uma menor distribuição que a correspondente ao material com 25% de reciclado. Por esta razão o valor do índice nominal do processo é mais elevado.

Desta forma a curva que corresponde ao material com 25% de reciclado não é tão estreita e alta como a referente ao material virgem.

4.2. Teclas Skoda25

4.2.1. PC translúcido

Os resultados obtidos durante a caracterização do PC translúcido encontram-se na tabela 18. A sua análise e discussão encontram-se nos parágrafos seguintes.

Tabela 18. Resultados obtidos na caracterização do PC translúcido

PC translúcido				
	k= 1,00	k= 0,90	k= 0,75	k= 0,50
Índice de fluidez-MFI	23,4±0,1 g/10mim	23,4±0,6 g/10min	23,5±0,5 g/10min	23,5±0,1 g/10min
Índice de amarelecimento	-1,9±0,1	-1,8±0,03	-1,7±0,1	-1,3±0,1
Transmitância	30,1±0,1%	29,8±0,1%	28,0±0,1%	27,5±0,1%
Ângulo de contacto/ Tensão superficial	15,6±0,4°/ 69,4±0,4 mN/m	17,6±0,1°/ 68,6±0,1 mN/m	31,4±0,1°/ 61,5±0,1 mN/m	46,7±0,4°/ 49,2±0,4 mN/m

4.2.1.1. Caracterização reológica

4.2.1.1.1. Índice de fluidez

O índice de fluidez ou MFI do PC translúcido foi medido após cada ciclo de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem) como exemplifica a figura 37.

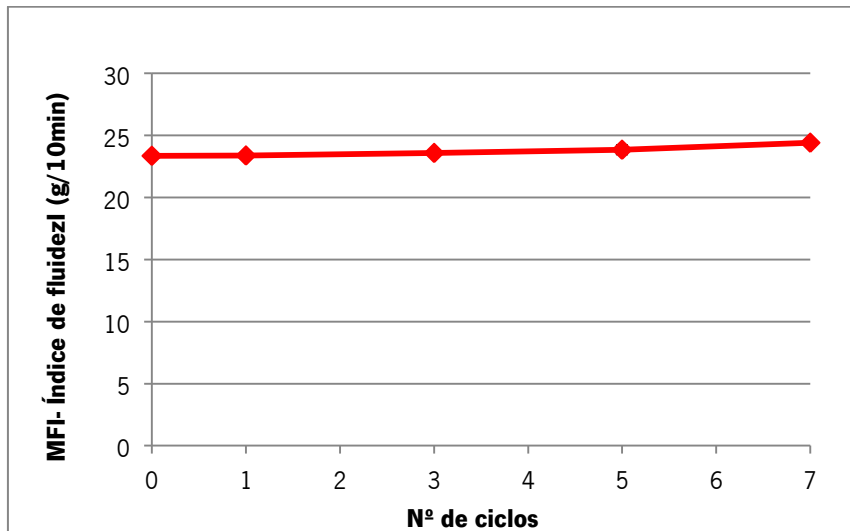


Figura 37. Variação do índice de fluidez do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para $k=0$ (sem incorporação de material virgem)

O número de processamentos induz um ligeiro aumento do índice de fluidez ao PC translúcido. Este não é tão acentuado como no caso do ABS/PC variando apenas 1,1g/10min ao fim de sete ciclos, que corresponde a cerca de 5% do valor original.

Como pode ser observado, figura 37, praticamente não há variação da fluidez do material do ciclo $n=0$ para o ciclo $n=1$, sendo o ciclo $n=7$ aquele que mais influência tem na variação de fluidez do material.

Depois de repetidos ciclos de processamento, o PC translúcido mostrou um escurecimento progressivo, visível a olho nu. Com este resultado, que foi a primeira indicação de que alguma forma de degradação ocorreu no material, esperava-se uma maior variação no índice de fluidez do mesmo.

Este ligeiro aumento dos valores de MFI está certamente associado à diminuição da massa molecular do material devido a quebras das ligações das cadeias poliméricas do PC translúcido, que proporciona um aumento da fluidez ao material.

Estes resultados são consistentes com os de Chrysostomou e Hashemi [21] realizadas para o PC Makrolon 2805. Estes autores observaram igualmente um ligeiro aumento nos valores de MFI durante o reprocessamento com conseqüente escurecimento do material.

Através dos valores do índice de fluidez em função do nº de ciclos foi possível obter a curva de degradação correspondente ao MFI do PC translúcido, figura 38, e calcular, uma vez mais o valor de MFI previsto para as misturas que se pretendem estudar:

- 90% de material virgem+ 10% de material reciclado ($k=0,9$);

- 75% de material virgem + 75% de material reciclado ($k=0,75$);
- 50% de material virgem + 50% de material reciclado ($k=0,5$).

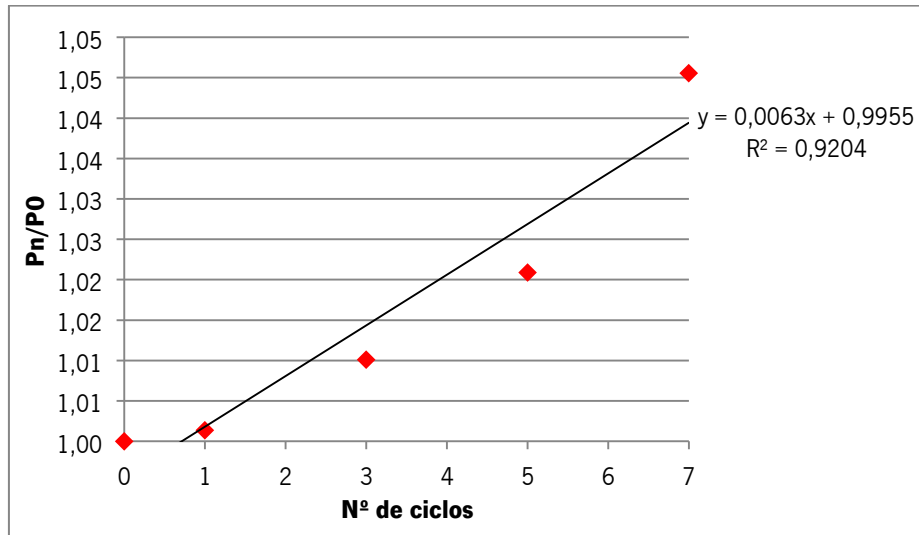


Figura 38. Dependência do MFI do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para $k=0$ (sem incorporação de material virgem)

Baseando o cálculo na lei linear das misturas, perda de propriedade linear, e tendo em conta que $t= 0,0063$ calculou-se o valor esperado de MFI para os diferentes valores de k através da equação 1.1, tabela 19.

Tabela 19. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do PC translúcido)

Modelo	MFI $_{k=0,9}$ (g/10min)	MFI $_{k=0,75}$ (g/10min)	MFI $_{k=0,5}$ (g/10min)
Perda de propriedade linear: Lei linear das misturas	23,4	23,4	23,5
Experimental	23,4	23,5	23,5

De forma a confirmar esta previsão determinou-se o MFI para as respetivas misturas. Os resultados são bastante homogêneos com os previstos pelo modelo teórico da lei linear das misturas.

É possível afirmar que os valores praticamente não variam com a introdução de material reciclado. Este resultado está de acordo com a pequena variação do índice de fluidez do material com o nº de ciclos de processamento.

O reprocessamento do PC translúcido não conduziu a alterações de estrutura molecular que se refletissem em grandes variações no MFI.

4.2.1.2. Caracterização ótica

4.2.1.2.1. Índice de amarelecimento (Yellow Index)

As alterações de cor depois de repetidos ciclos de processamento podem ser importantes em determinadas aplicações, nomeadamente no caso de polímeros translúcidos. A mudança de cor é também a primeira indicação que de alguma forma o material degradou. No caso do policarbonato, que é bastante suscetível a uma variedade de mecanismos de degradação térmicos e oxidativos durante o processamento, a alteração de cor pode inibir a sua utilização em aplicações onde a transparência ótica é importante [54].

De forma a medir o amarelecimento sofrido pelo PC translúcido com o aumento de processamentos mediu-se o índice de amarelecimento, YI (Yellow Index) do material para diferentes números de ciclos, figura 39.

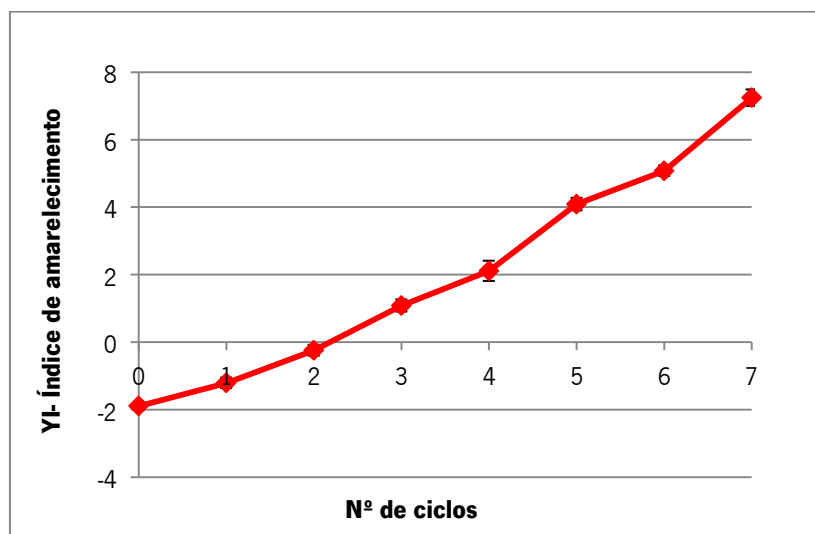


Figura 39. Variação do índice de amarelecimento do PC translúcido com o número de ciclos de processamento para $k=0$ (sem incorporação de material virgem)

Como pode ser observado, os valores do YI crescem acentuadamente com o número de processamentos.

Nos primeiros ciclos é possível observar no gráfico, figura 39, valores negativos de YI. Isto verifica-se porque os valores têm por base um padrão de referência de óxido de magnésio.

Este é mais amarelo que as amostras de policarbonato reprocessadas duas vezes, a partir do terceiro ciclo as amostras já apresentam valores positivos de YI, uma vez que já possuem uma cor mais amarela relativamente à amostra de referência.

De forma a analisar a influência do amarelecimento nas diferentes misturas que se pretendem estudar recorreu-se uma vez mais a curvas de degradação, figura 40.

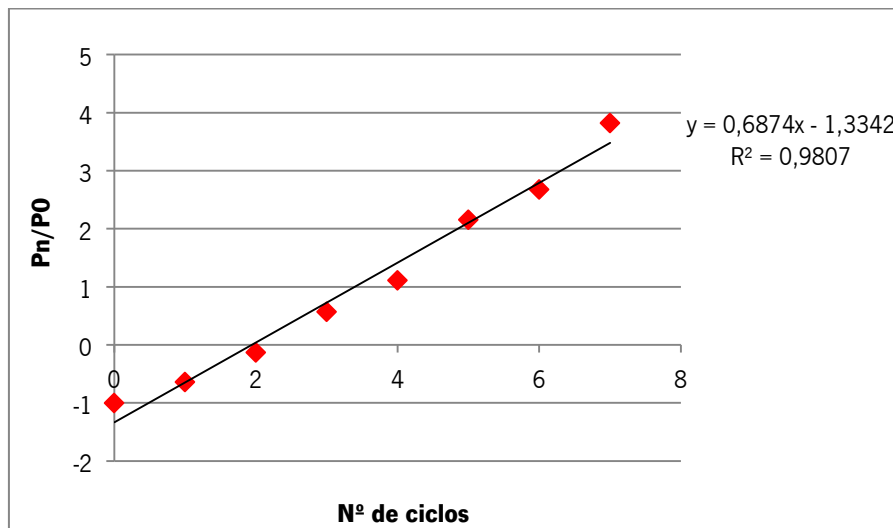


Figura 40. Dependência do índice de amarelecimento do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)

A partir da curva de degradação ($t = 0,6874$) e do modelo de perda linear, equação 1.1, calculou-se para um número elevado de processamentos (estado estacionário) o valor da propriedade para cada uma das misturas, $k = 0,9$; $k = 0,75$; $k = 0,5$. Os resultados encontram-se na tabela 20.

Tabela 20. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (índice de amarelecimento do PC translúcido)

Modelo	YI_{k=0,9}	YI_{k=0,75}	YI_{k=0,5}
Perda de propriedade linear: Lei linear das misturas	-1,8	-1,5	-0,6
Experimental	-1,8	-1,7	-1,3

Para verificar se a propriedade, neste caso o índice de amarelecimento, varia de acordo com a previsão do modelo da perda de propriedade linear o ensaio foi realizado nas diferentes

misturas, figura 41.

Comparando os valores obtidos experimentalmente com os previstos pelo modelo, tabela 20, conclui-se e que para pequenas percentagens de material reciclado os resultados obtidos são iguais. Para incorporações mais significativas de material reciclado, como é o caso dos 25%, o modelo prevê um maior amarelecimento para o policarbonato do que o obtido experimentalmente. Esta divergência entre os valores é ainda maior para o material com 50% de material reciclado.

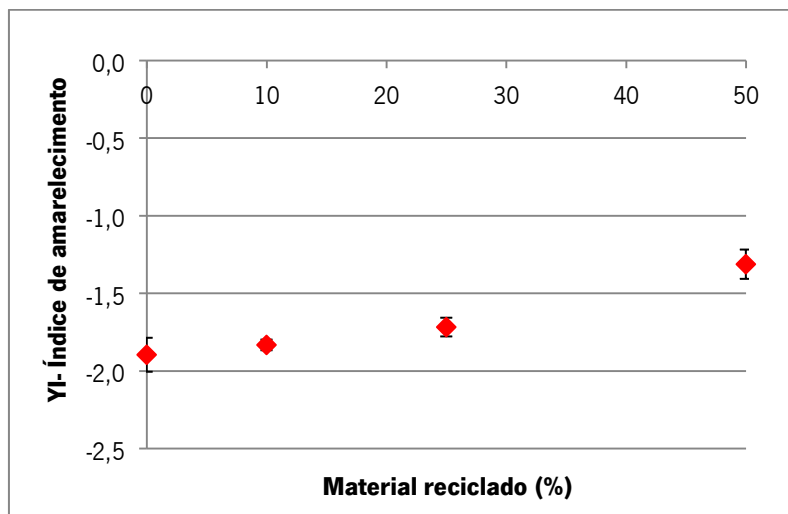


Figura 41. Variação do índice de amarelecimento do PC translúcido com o teor de reciclado

Os resultados obtidos no ensaio às diferentes misturas mostram que à medida que se aumenta a quantidade de material reciclado o policarbonato se torna mais amarelo.

Há um evidente efeito do reprocessamento no amarelecimento das moldações. A cor inicialmente branca do PC torna-se progressivamente mais escura alcançando um tom amarelado.

Esta mudança de cor foi associada à degradação do material e consequente cisão de cadeia que pode ocorrer devido às elevadas taxas de corte e temperaturas que acontecem na presença de oxigênio durante o processamento [55].

No caso do material em estudo, apesar de os resultados de MFI terem revelado que a quebra de cadeia do PC não foi significativa, os valores de YI variaram significativamente com o nº de ciclos de processamento e com a incorporação de diferentes % de reciclado. Neste caso o amarelecimento deve estar relacionado com as espécies químicas formadas. Segundo Yoon et al. [54] na degradação do PC os principais sub-produtos da cisão de cadeia (como o fenol ou

bisfenol A) reagem com as moléculas de policarbonato ou são convertidos em vários compostos de quinona. Estes podem ser uma das fontes potenciais de cor amarela em policarbonatos degradados.

Assim, apesar da cisão de cadeia do PC translúcido não ter sido suficientemente acentuada para se refletir no tamanho das cadeias (resultados de MFI), possivelmente a formação de novos compostos químicos resultou no amarelecimento do material com a degradação.

4.2.1.2.2. Transmitância

A transmitância luminosa, juntamente com a turbidez, é uma medida quantitativa da transparência de um material. É definida como a razão entre a quantidade de luz transmitida através do material e a quantidade de luz incidente.

Na figura 42 encontram-se os valores da transmitância do PC translúcido em função dos diferentes ciclos de processamento.

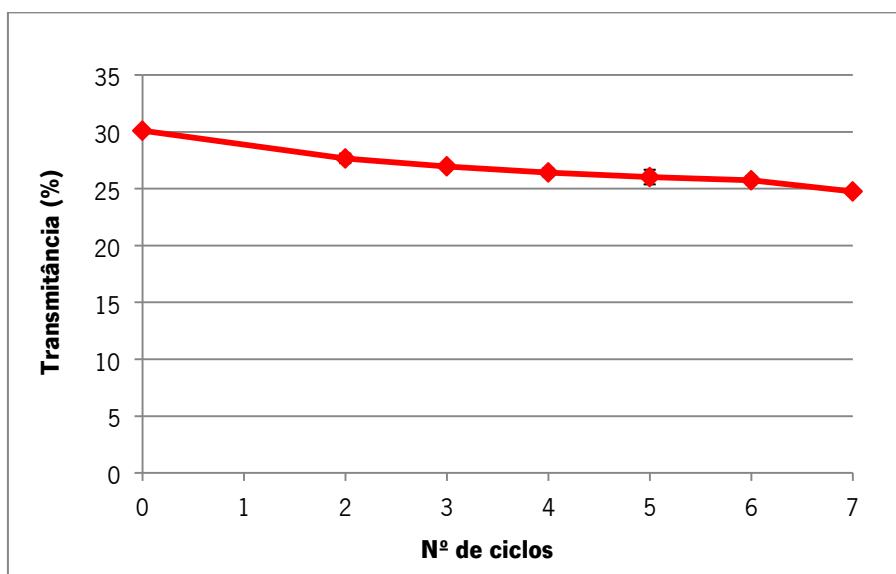


Figura 42. Variação da transmitância do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento, para k=0 (sem incorporação de material virgem)

É possível observar para k=0 um decréscimo, não muito acentuada, nos valores da transmitância ao longo dos sete ciclos de processamento sofridos pelo policarbonato.

O número de processamentos não afeta significativamente a passagem de luz através do material, o PC foi sete vezes reprocessado e a transmitância apenas diminuiu 5,3% do valor

original.

Através do gráfico, figura 42, foi possível traçar a correspondente curva de degradação, figura 43, e averiguar se os valores obtidos experimentalmente para as diferentes misturas estão de acordo com os previstos pelo modelo teórico.

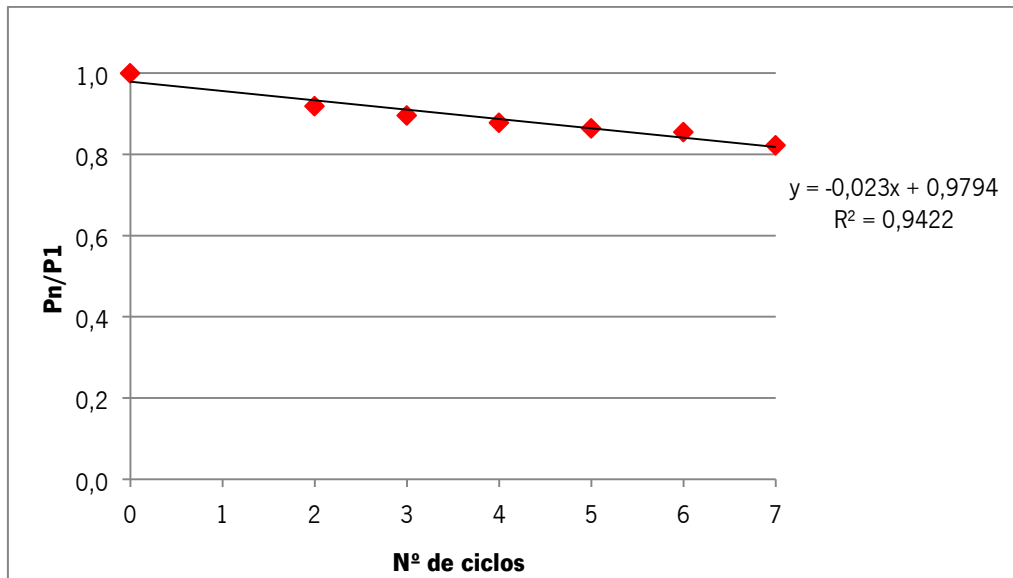


Figura 43. Dependência da transmitância do PC translúcido com o nº de ciclos de processamento para k=0 (sem incorporação de material virgem)

Como seria de esperar a curva de degradação obtida indica uma diminuição da propriedade ao longo dos vários ciclos, ou seja $t=-0,023$.

Com o auxílio do modelo linear das misturas, perda de propriedade linear, equação 1.1, foi possível calcular, para um elevado número de ciclos o valor da transmitância das diferentes misturas, $k=0,90$; $k=0,75$ e $k=0,50$. Os valores obtidos encontram-se na tabela 21.

Tabela 21. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (transmitância do PC translúcido)

Modelo	Transmitância <small>k=0,90</small>	Transmitância <small>k=0,75</small>	Transmitância <small>k=0,50</small>
Perda de propriedade linear: Lei linear das misturas	30.0%	29.9%	29.4%
Experimental	29.8%	28.0%	27.5%

Para pequenas quantidades de material reciclado, $k=0,90$, os valores calculados

aproximam-se aos obtidos experimentalmente, no entanto a proximidade entre os valores diminui com o teor de reciclado. O modelo da lei linear das misturas prevê que a perda de transmitância com a percentagem de reciclado é menor do que aquele que realmente se verifica experimentalmente.

A incorporação de 10% de material reciclado no policarbonato não provoca alterações significativas no valor da transmitância, figura 44. Os maiores decréscimos ocorrem com a incorporação de 25% e 50% de material reciclado. Ainda assim, o decréscimo observado nos resultados experimentais, não é muito elevado, conseguindo-se uma transmissão de luz razoável mesmo para as maiores percentagens de reciclado.

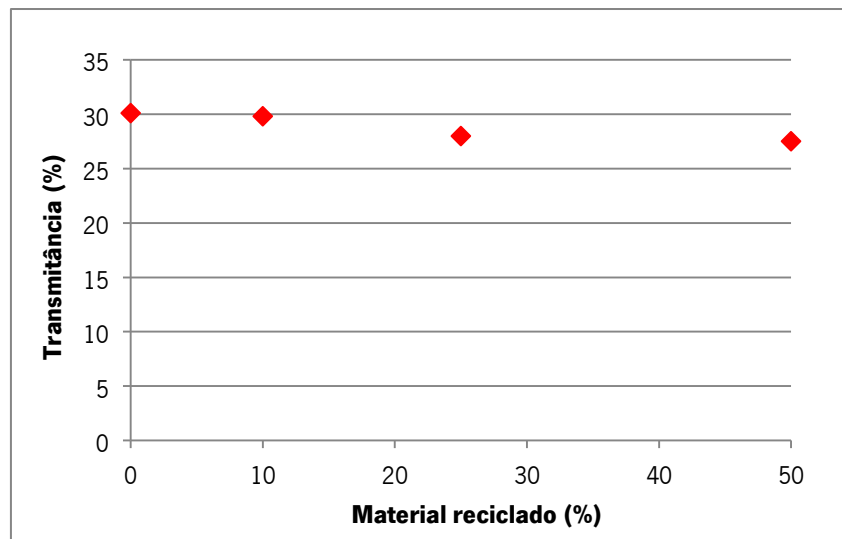


Figura 44. Variação da transmitância do PC translúcido com o teor de reciclado

De acordo com Ronkay [52] a capacidade dos polímeros para absorverem luz quando irradiados altera-se com a redução do peso molecular, não só na gama UV mas também na gama da luz visível. A diminuição da massa molecular conduz a uma maior absorção de luz, o que se presume estar relacionado com o aumento do número de grupos terminais.

Este fenómeno poderá também estar na base da diminuição da fração de luz transmitida observado para o policarbonato translúcido. No entanto, e porque a diminuição de massa molecular com a adição de reciclado ao PC virgem (resultados obtidos no ensaio de MFI) não foi significativa, outras espécies com a mesma função dos grupos terminais poderão estar na base do aumento da fração de luz absorvida.

4.2.1.3. Caracterização da superfície

4.2.1.3.1. Ângulo de contacto

A figura 45 mostra uma gota de água destilada usada na avaliação do ângulo de contacto do PC translúcido com diferentes percentagens de material reciclado.

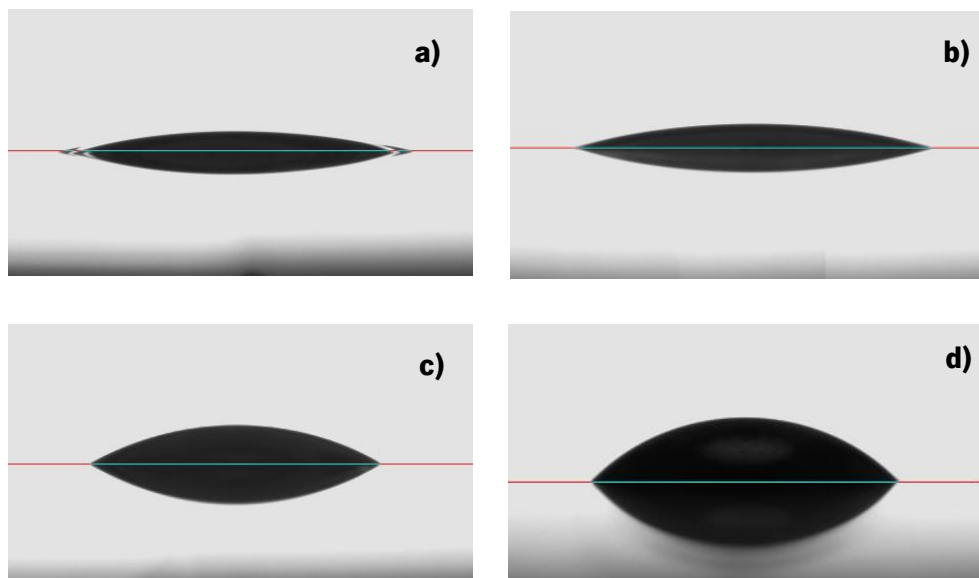


Figura 45. Evolução do ângulo de contacto do PC translúcido, a) virgem, b) com 10% de material reciclado, c) com 25% de material reciclado, d) com 50% de material reciclado

O perfil da gota não é constante. Esta não uniformidade indica que os substratos possuem diferentes energias de superfície consequência da incorporação de diferentes percentagens de material reciclado ao PC.

Como pode ser observado na figura 44 a) a gota de água destilada ao tocar no substrato espalha-se quase totalmente o que significa que este possui uma boa capacidade para ser molhado (baixo ângulo de contacto).

Com a incorporação de material reciclado o volume da gota aumenta diminuindo assim a capacidade de molhamento dos vários substratos.

Na tabela 22 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contacto e os respetivos valores da tensão superficial.

Tabela 22. Resultados obtidos nos ensaios de contacto em substratos de PC translúcido com diferentes percentagens de material reciclado e respetivas tensões superficiais.

Material reciclado (%)	Ângulo de contacto (°)	Tensão Superficial (mN/m)
0	15,6	69,4
10	17,6	68,6
25	31,4	61,5
50	46,7	49,4

Os valores obtidos no ensaio demonstram que o ângulo de contacto entre a superfície das amostras e o líquido de teste aumenta com a quantidade de material reciclado. O aumento do ângulo de contacto corresponde a uma diminuição da tensão superficial.

A incorporação de 10% de reciclado ao PC translúcido praticamente não influencia as propriedades de adesão do material. Como pode ser observado os resultados obtidos são similares aos obtidos para o PC translúcido virgem.

O mesmo não pode ser dito para a mistura com 25% de material reciclado. O ângulo de contacto obtido para a média destas misturas é bastante superior, correspondendo a uma diminuição da tensão superficial.

A maior subida nos valores do ângulo de contacto verificou-se com a incorporação de 50 % de reciclado. Os resultados mostram uma acentuada queda nos valores de tensão superficial que se traduzem na diminuição de adesão do substrato, figura 46.

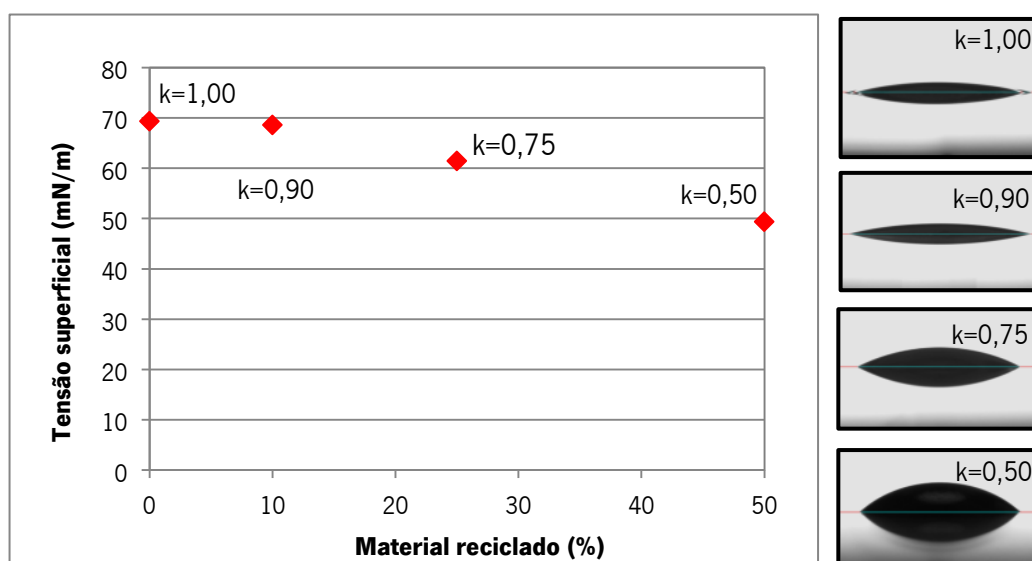


Figura 46. Variação da tensão superficial em função da percentagem de material reciclado

Ao contrário do sucedido esperava-se que a diminuição nos valores da tensão superficial não fosse tão acentuada. Uma vez que esta propriedade depende da massa molecular e esta não foi praticamente afetada com a incorporação de reciclado, outros fatores, provavelmente como o desaparecimento de grupos polares durante o reprocessamento, podem estar na causa da diminuição dos valores da tensão superficial.

4.2.1.4. Caracterização química/ estrutural

4.2.1.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier- FTIR

Como mencionado anteriormente com a elaboração deste ensaio pretendia-se obter informação acerca das características estruturais do PC translúcido, no que diz respeito à sua composição química.

Caso se verificasse a formação de novos grupos funcionais ou o desaparecimento de grupos existentes no material virgem, em consequência do processo de degradação, este ensaio poderia ser usado para justificar os resultados obtidos nos ensaios óticos e o de superfície.

O espetro FTIR obtido para o PC translúcido virgem e para as diferentes misturas estudadas encontram-se na figura 47.

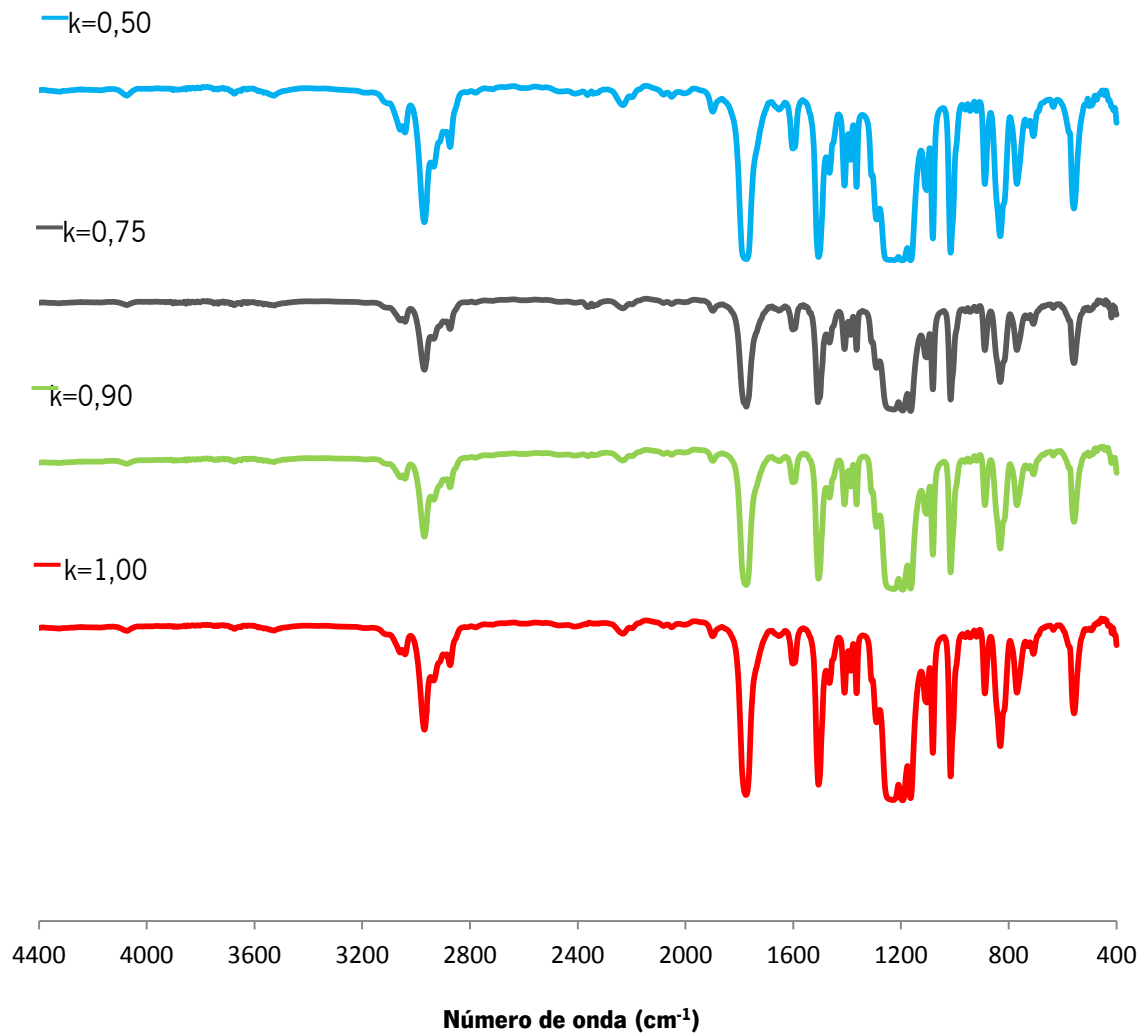


Figura 47. Espectro de FTIR para o PC translúcido virgem ($k=1,00$) e respectivas misturas estudadas, com adição de 10%, 25% e 50% de reciclado ($k=0,90$, $k=0,75$ e $k=0,50$ respetivamente)

Como pode ser observado os diferentes espectros indicam que durante o processo de reciclagem primária não ocorreu o desaparecimento ou se deu a formação de novos grupos funcionais.

Tendo em conta trabalhos referentes a espectroscopia de infravermelhos em policarbonatos reprocessados [6] [56], os dados indicam que não há diferenças na estrutura química entre o material virgem e reprocessado. Alguns autores concluíram que o processamento pode quebrar as cadeias mas não altera a estrutura química significativamente.

Estes resultados dão indicação que, nas atuais condições de processamento, as reações de degradação além de não causarem uma variação no peso molecular das diferentes não afetam a estrutura química intrínseca de cada mistura. Assim pode afirmar-se que existem

outros fatores, não analisados na presente dissertação, que possivelmente estão na origem da variação das propriedades óticas e superficiais do material.

4.2.2. PC opaco

À semelhança dos materiais anteriores, as propriedades obtidas nos resultados realizados ao PC opaco encontram-se na tabela 23.

Tabela 23. Resultados obtidos na caracterização do PC opaco

PC opaco				
	k= 1,00	k= 0,90	k= 0,75	k= 0,40
Índice de fluidez- MFI	19,9±0,2 g/10min	20,1±0,3 g/10min	20,1±0,3 g/10min	21,1±0,4 g/10min
Resistência à tração (provetes normalizados)	$\sigma_{Ced}=60,1\pm0,2$ MPa	$\sigma_{Ced}=60,4\pm0,1$ MPa	$\sigma_{Ced}=59,9\pm0,4$ MPa	$\sigma_{Ced}=60,5\pm0,4$ MPa
	$\epsilon_{Ced}=7,1\pm0,2\%$	$\epsilon_{Ced}=7,1\pm0,1\%$	$\epsilon_{Ced}=7,2\pm0,3\%$	$\epsilon_{Ced}=7,2\pm0,4\%$
	$\sigma_{Rot}=45,0\pm1,6$ MPa	$\sigma_{Rot}=45,9\pm1,7$ MPa	$\sigma_{Rot}=45,4\pm1,4$ MPa	$\sigma_{Rot}=46,2\pm1,0$ MPa
	$\epsilon_{Rot}=21,8\pm8,6\%$	$\epsilon_{Rot}=22,7\pm13,2\%$	$\epsilon_{Rot}=27,7\pm12,1\%$	$\epsilon_{Rot}=30,6\pm17,6\%$
Resistência ao impacto	19,0±2,0 kJ/m ²	18,1±2,5 kJ/m ²	17,8±2,8 kJ/m ²	17,7±1,8 kJ/m ²

4.2.2.1. Caracterização reológica

4.2.2.1.1. Índice de fluidez

A variação de fluidez, MFI, do PC opaco foi estudada em função do número de processamentos para k=0, figura 48.

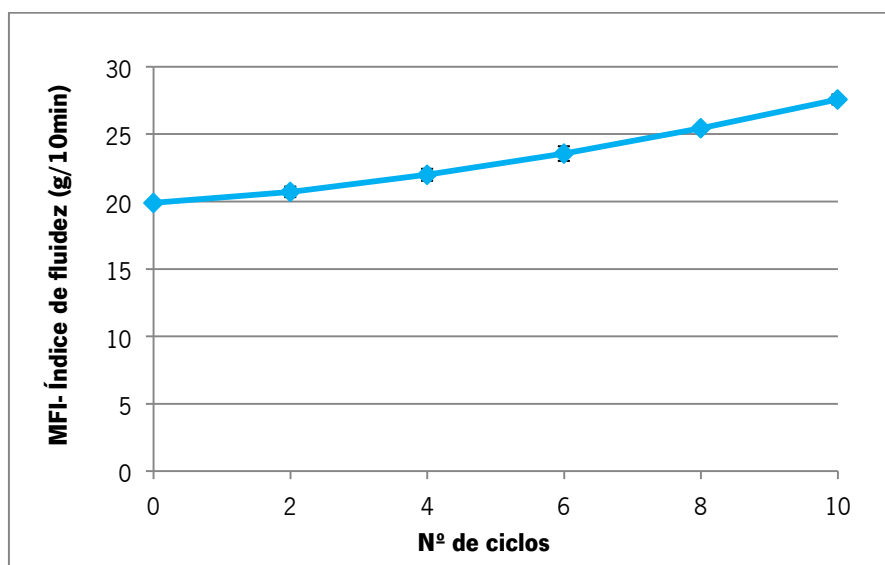


Figura 48. Variação do índice de fluidez do PC opaco com o nº de ciclos de processamento, para $k=0$ (sem incorporação de material virgem)

Os valores do índice de fluidez do material aumentam ao longo dos vários ciclos sendo este aumento ligeiramente crescente de ciclo para ciclo. No final do décimo reprocessamento a fluidez do material aumentou cerca de 40% em relação à fluidez do material virgem.

Este aumento do valor de MFI está certamente associado a mecanismos de cisão que ocorreram durante o reprocessamento do PC.

A cisão, traduzida pelo aumento do valor de MFI resultado de quebras de ligações entre as cadeias do polímero, tem como consequência uma maior taxa de escoamento, tornando o material mais fluido.

A partir do gráfico anterior traçou-se a respetiva curva de degradação, figura 49.

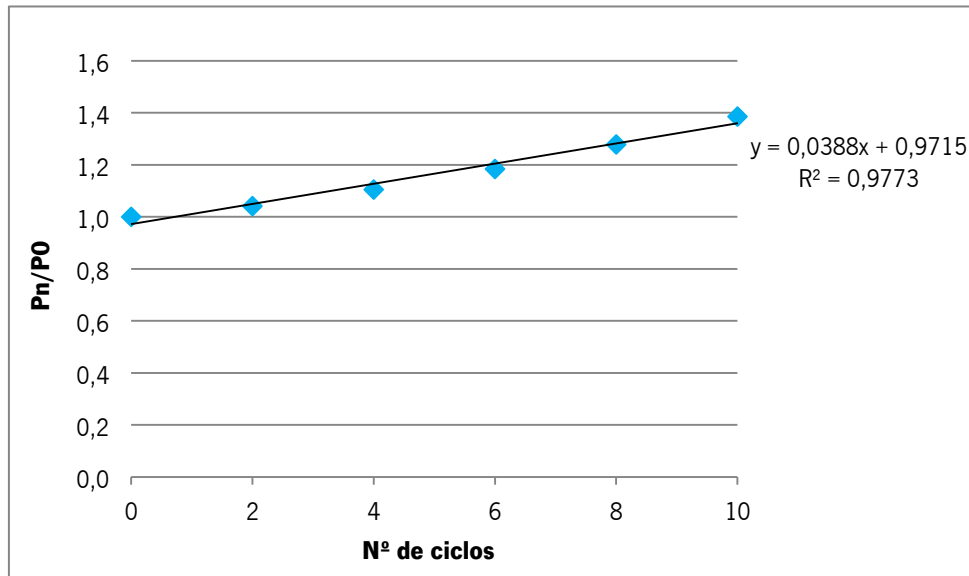


Figura 49. Curva de degradação do MFI do PC opaco com o nº de ciclos de processamento para $k=0$ (sem incorporação de material virgem)

Este resultado foi utilizado para prever o valor do MFI para as misturas que se pretendem estudar, $k=0,90$; $k=0,75$ e $k=0,40$.

Segundo a Lei Linear das misturas, tendo em conta que a perda de propriedade é linear e $t= 0.0388$ calculou-se o valor do MFI para um número infinito de ciclos, estado estacionário, usando a equação 1.1.

Para confirmar os resultados obtidos através da equação, fizeram-se ensaios de MFI às diferentes misturas. Os resultados encontram-se na tabela 24.

Tabela 24. Ajuste do modelo teórico da lei linear das misturas a dados experimentais (MFI do PC opaco)

Modelo	MFI_{k=0,9} (g/10min)	MFI_{k=0,75} (g/10min)	MFI_{k=0,4} (g/10min)
Perda de propriedade linear: Lei linear das misturas	20,0	20,2	21,1
Experimental	20,1	20,1	21,1

Os resultados mostram uma proximidade elevada entre os valores. O aumento de fluidez de 10% de material reciclado para 60%, previsto através do método linear das misturas foi de 1,1 g/10min, muito próximo do valor obtido experimentalmente, 1,0 g/10min.

Pode-se afirmar que a incorporação até 60% de material reciclado não influencia de

forma significativa o MFI do material.

4.2.2.2. Caracterização mecânica

4.2.2.2.1. Resistência à tração

Os resultados obtidos no ensaio de tração encontram-se na tabela 25 e são analisados seguidamente.

Tabela 25. Resultados obtidos durante o ensaio de tração

	k= 1,00	k= 0,90	k= 0,75	k= 0,4
Tensão de cedência (MPa)	60,1±0,2	60,4±0,1	59,9±0,4	60,5±0,4
Deformação de cedência (%)	7,1±0,2	7,1±0,1	7,2±0,3	7,2±0,4
Tensão de rotura (MPa)	45,0±1,6	45,9±1,7	45,4±1,4	46,2±1,0
Deformação de rotura (%)	21,8±8,6	22,7±13,2	27,7±12,1	30,6±17,6

• Tensão de cedência

A variação da tensão de cedência com a introdução de material reciclado ao PC opaco é ilustrada na figura 50.

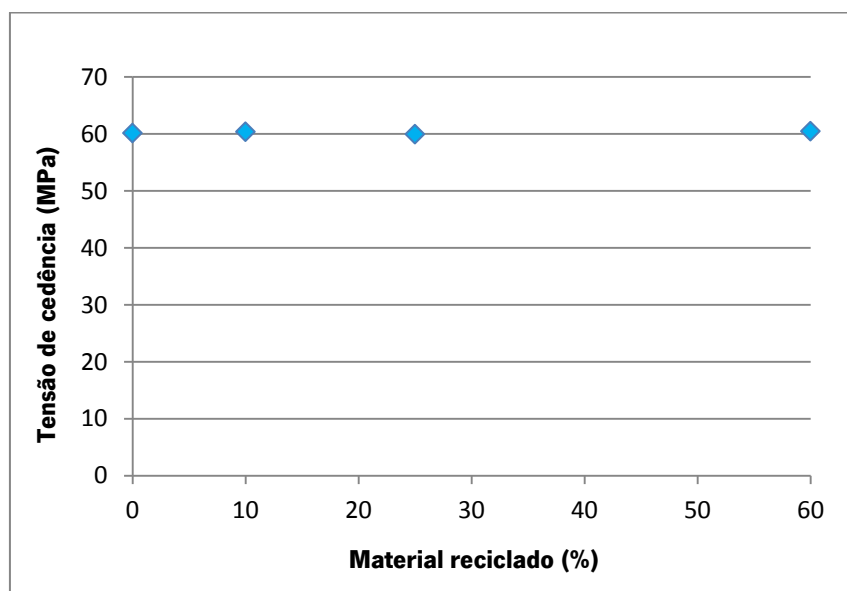


Figura 50. Variação da tensão de cedência do PC opaco com o teor de reciclado

Analisando o gráfico pode concluir-se que o valor da tensão de cedência de uma forma geral se mantém constante com a incorporação de material reciclado. 60% de material reciclado

fez apenas aumentar o valor da propriedade cerca de 0,5% quando comparado com o original.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Perez et al. [18] que mostram que a tensão de cedência só é afetada após o sexto ciclo de processamento e diminui acentuadamente (cerca de 40% inferior em relação ao original) após o oitavo ciclo de processamento.

Como o material reciclado possui apenas uma pequena quantidade de material com mais de 6 ciclos de processamento, cerca de 2,8% da quantidade total de material, é normal que a incorporação deste reciclado não influencie a tensão de cedência do material.

Um ligeiro aumento da tensão de cedência com o aumento do teor de reciclado tem sido atribuído ao aumento das forças de Van Der Waals que existem entre as macromoléculas do PC [39]. Este aumento é devido a uma redução da distância média entre as macromoléculas do PC, decorrente da quebra de cadeia, refletida nos resultados das medições de MFI.

• Deformação de cedência

A variação da deformação de cedência em função do número de ciclos de processamento encontra-se na figura 51.

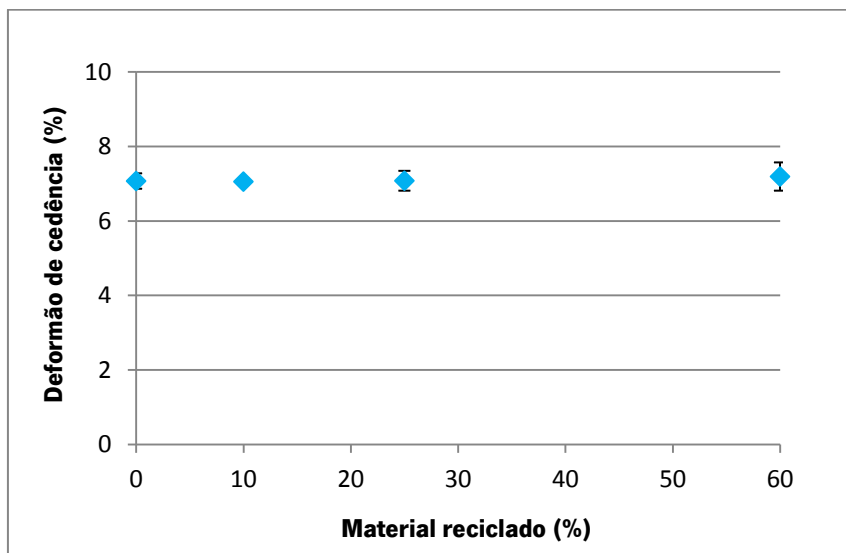


Figura 51. Variação da deformação de cedência do PC opaco com o teor de reciclado

Assim como a tensão de cedência, a respetiva deformação praticamente não é afetada com a incorporação de material reciclado. A incorporação de 60% de reciclado provoca um aumento de cerca de 2% ao PC opaco.

Esperava-se que a introdução de material reciclado no policarbonato o tornasse mais frágil, e que por isso quando sujeito a esforços de tração a sua deformação diminuísse.

O ligeiro aumento observado na deformação de cedência pode ser devido a mudanças na orientação das cadeias amorfas das macromoléculas. Cadeias mais curtas podem orientar-se mais facilmente durante o processo de moldação por injeção ao longo do seu eixo longitudinal. Assim, além de conseguirem suportar uma maior carga durante o ensaio de tração, possuem também uma maior capacidade de deformação. O pré-requisito desta ligeira melhoria é o material ser completamente livre de qualquer contaminação, pois mesmo uma pequena quantidade poderia servir como um local de defeito, que iria diminuir a sua resistência [52].

• Tensão de rotura

Na figura 52 encontram-se os valores da tensão de rotura obtidos em função das diferentes percentagens de material reciclado incorporado no PC opaco.

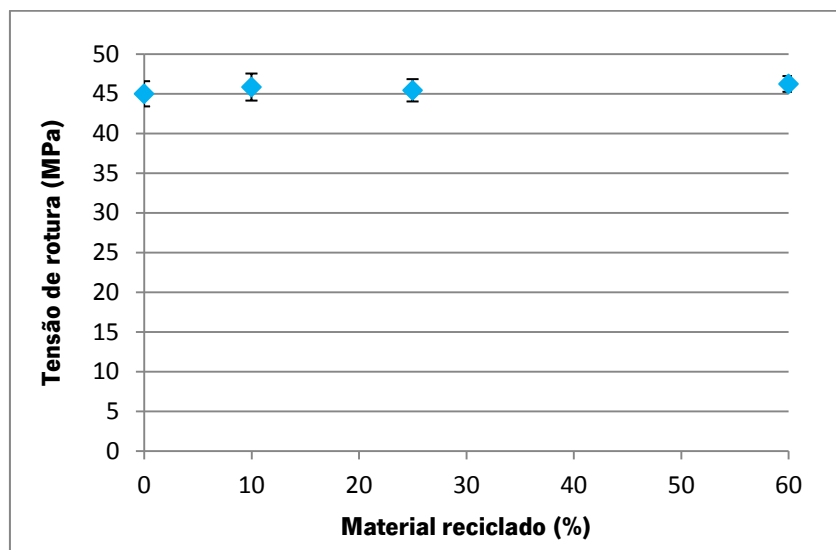


Figura 52. Variação da tensão de rotura do PC opaco com o teor de reciclado

Os resultados obtidos demonstram que a tensão de rotura, assim como as propriedades analisadas anteriormente, não é praticamente afetada com a incorporação de reciclado. O acréscimo desta propriedade é no total de cerca de 3% com cerca de 60% de reciclado.

Chrysostomous e Hashemi [21] obtiveram resultados semelhantes em estudos relativos ao reprocessamento de policarbonato. Estes indicam que propriedades mecânicas como a tensão de rotura não são influenciados durante os primeiros cinco ciclos de reprocessamento.

• **Deformação de rotura**

Os valores da deformação de rotura medidos durante o ensaio de tração para as diferentes percentagens de reciclado encontram-se representados da figura 53.

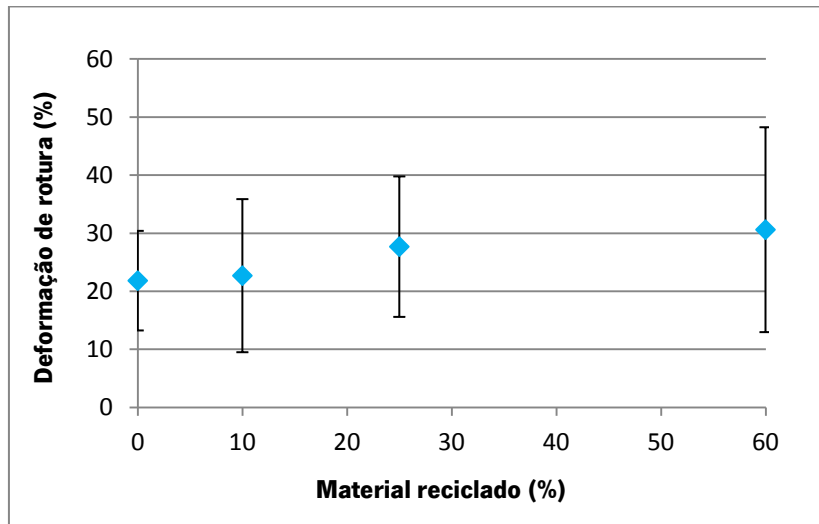


Figura 53. Variação da deformação de rotura do PC opaco com o teor de reciclado

A deformação de rotura ao contrário das restantes propriedades apresentou uma grande dispersão nos resultados obtidos. Os valores médios indicam um aumento da propriedade com a incorporação de reciclado.

Segundo Ronkay [52] a deformação de rotura é uma propriedade bastante sensível à variação de massa molecular. Como o PC opaco durante o processo de reciclagem viu a sua massa molecular diminuir, através de ensaios de MFI, o esperado seria uma diminuição dos valores da deformação de rotura.

No entanto a grande dispersão nos resultados não permite saber concretamente o valor desta propriedade que pode afetar negativamente a qualidade e utilidade das peças produzidas.

4.2.2.2. Resistência ao impacto

Como referido anteriormente o policarbonato é um plástico de engenharia com uma vasta variedade de aplicações em grande parte devido às suas excelentes propriedades mecânicas como a resistência ao impacto. No entanto esta propriedade é fortemente afetada aquando do reprocessamento do material [18].

A resistência ao impacto do PC opaco foi estudada em função da quantidade de material

reciclado incorporado, figura 54.

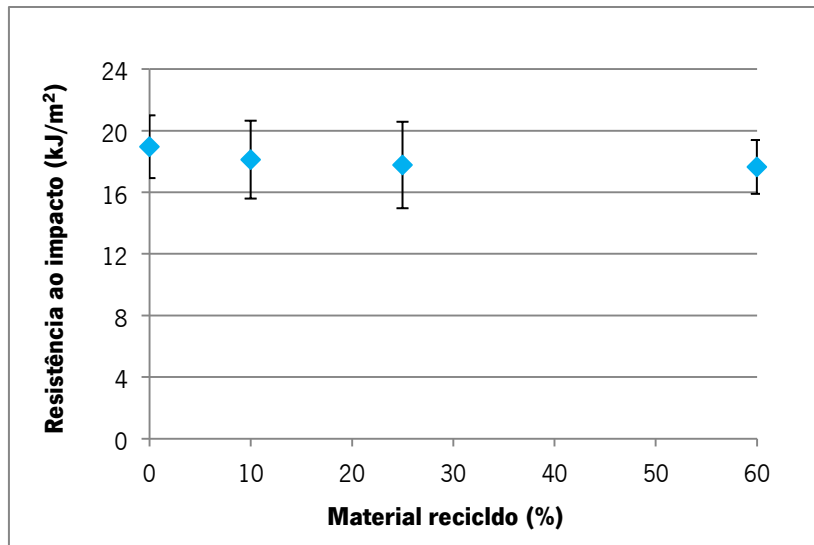


Figura 54. Variação da resistência ao impacto do PC opaco com o teor de reciclado

Pode observar-se uma ligeira diminuição nos valores da resistência ao impacto com o aumento de material reciclado. A resistência ao impacto dos provetes injetados com 60% de material reciclado é cerca de 7% menor do que a obtida a partir dos provetes injetados com material virgem.

Segundo Liu et al. [57] os principais parâmetros que controlam o desempenho mecânico do policarbonato são o peso molecular, o volume livre, a natureza química e a orientação molecular. Os resultados são portanto associados ao processo de degradação do material e aos mecanismos dominantes correspondentes.

No caso do material em estudo, os resultados de índice fluidez (MFI) demonstraram a ocorrência de cisão molecular durante a degradação. Esta alteração na estrutura das cadeias, provavelmente associada também a alterações químicas que não foi possível avaliar, deverá ser responsável pela diminuição da resistência ao impacto do material.

4.2.3. Controlo dimensional

Assim como à blenda também foi realizada uma análise da capacidade de processo às teclas em estudo, tendo em consideração a especificação exigida.

O procedimento usado foi exatamente igual. Mediram-se as teclas em duas zonas, denominadas por F8 e G9 e calculou-se os respetivos valores de Pp e Ppk. Foram ainda

calculadas as médias e respectivos desvios padrões.

• **F8**

A zona denominada como F8 encontra-se indicada na figura 55. O comprimento esperado para esta zona da tecla, ou o valor nominal é 14,2mm, os limites superiores e inferiores de especificação são respetivamente 14,3mm e 14,1mm.

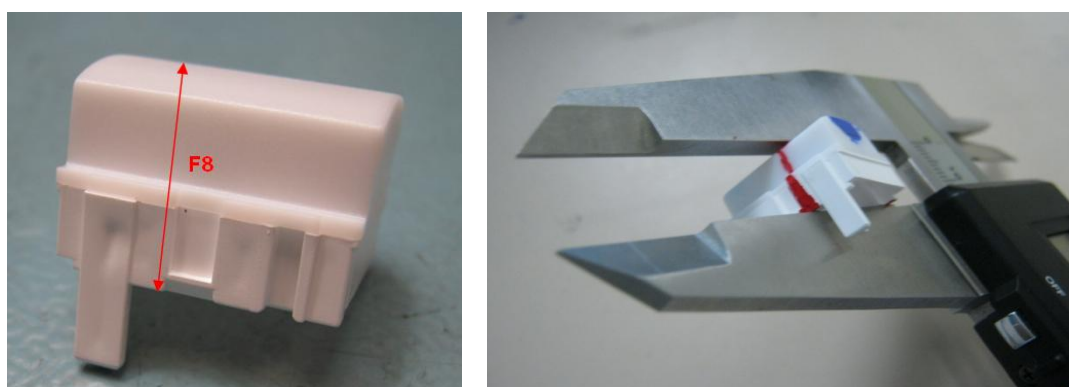


Figura 55. Zona da tecla que corresponde à dimensão F8

Após medição das 30 amostras foram calculados os valores dos índices de desempenho Pp e Ppk, tabela 26. Nesta encontram-se ainda os valores das médias obtidas para cada uma das misturas e respetivos desvios padrões.

Tabela 26. Valor de Pp e Ppk obtidos para a zona F8

	k=1,00	k=0,90	k=0,75	k=0,50/k=0,40
Pp	2,9	2,9	3,4	3,5
Ppk	2,0	1,7	2,3	2,2
μ	14,2	14,1	14,2	14,1
σ	0,01	0,01	0,01	0,01

Os valores obtidos de Pp e Ppk, superiores a 1,67, dão a indicação que o processo possui boa capacidade em atender os requisitos, LIE e LSE.

As médias obtidas em todos os conjuntos de amostras são bastante similares entre si sendo que a obtida com amostras de material virgem e com amostras com 25% de material reciclado igual ao valor nominal.

Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente na figura 56.

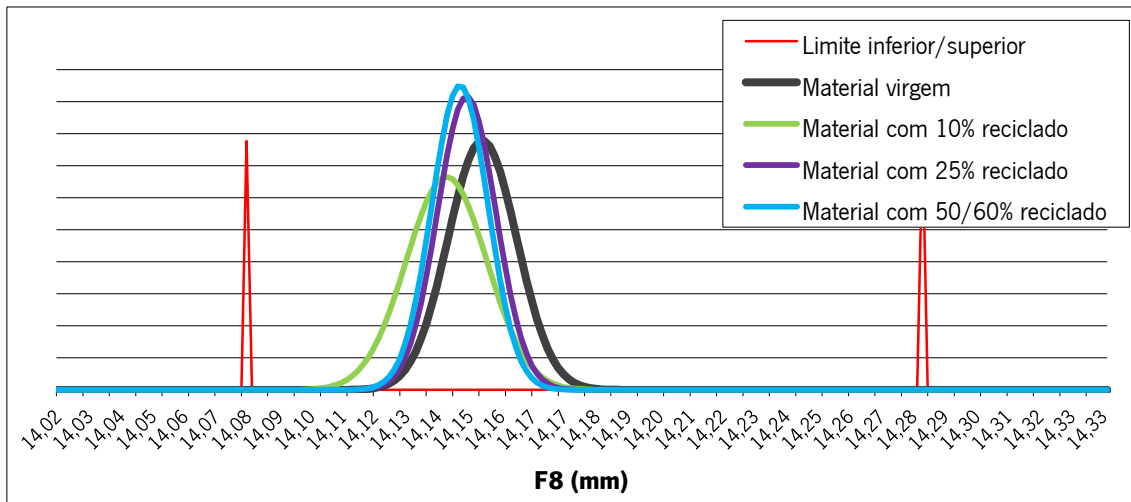


Figura 56. Posição e distribuição dos valores obtidos na medição da dimensão F8 das teclas

Como é possível observar é notável a descentralização das curvas obtidas em relação ao valor alvo, nominal. No entanto os seus limites encontram-se dentro dos especificados.

Os valores de Pp obtidos para as curvas com material virgem e incorporado com 10% de reciclado são iguais e menores quando comparados aos obtidos nas restantes amostras. Por esta razão as suas curvas apresentam uma maior largura quando comparadas às curvas obtidas através das amostras com material com 25% e 50/60% de material reciclado. Em relação à centralização das mesmas, esta é ligeiramente à esquerda da distribuição pretendida sendo menor na curva referente às amostras de material virgem (valor superior de Ppk).

As curvas obtidas para o material com 25% e 50/60% de material reciclado são bastante parecidas. Ambas apresentam uma baixa variação de valores medidos que se traduz em formatos de curvas estreitas (valores elevados de Pp) e ambas apresentam uma descentralização à esquerda da distribuição pretendida.

• G9

A figura 57 indica a zona de medição G9. O seu valor nominal é 21,9mm, o limite superior de especificação é 22,0mm e o limite inferior de especificação é 21,8mm.

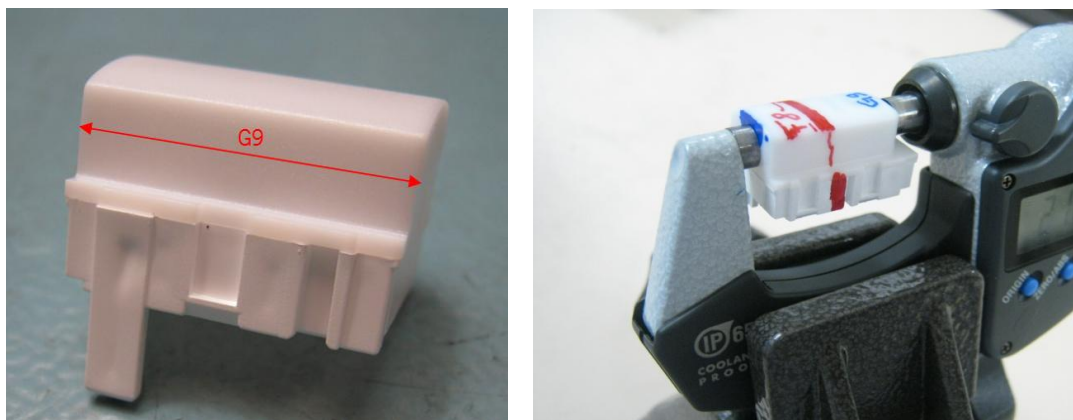


Figura 57. Zona da tecla correspondente à dimensão G9.

Os valores obtidos para os índices de desempenho, médias das amostras e respectivos padrões encontram-se na tabela 27.

Tabela 27. Valor de Pp e Ppk correspondentes à zona G9 das teclas

	k=1,00	k=0,90	k=0,75	k=0,50/k=0,40
Pp	2,3	4,0	2,8	3,5
Ppk	2,2	2,1	1,7	1,8
μ	22,0	21,9	21,9	21,9
σ	0,01	0,01	0,01	0,01

Os valores de Pp e Ppk calculados para os diferentes conjuntos de amostras indicam, uma vez mais que o processo é capaz.

Interessante notar que a média dos valores obtidos para as diferentes amostras incorporadas com diferentes percentagens de material reciclado são iguais entre elas e iguais ao valor nominal. Quando à média obtida nas amostras de material virgem este valor é ligeiramente maior.

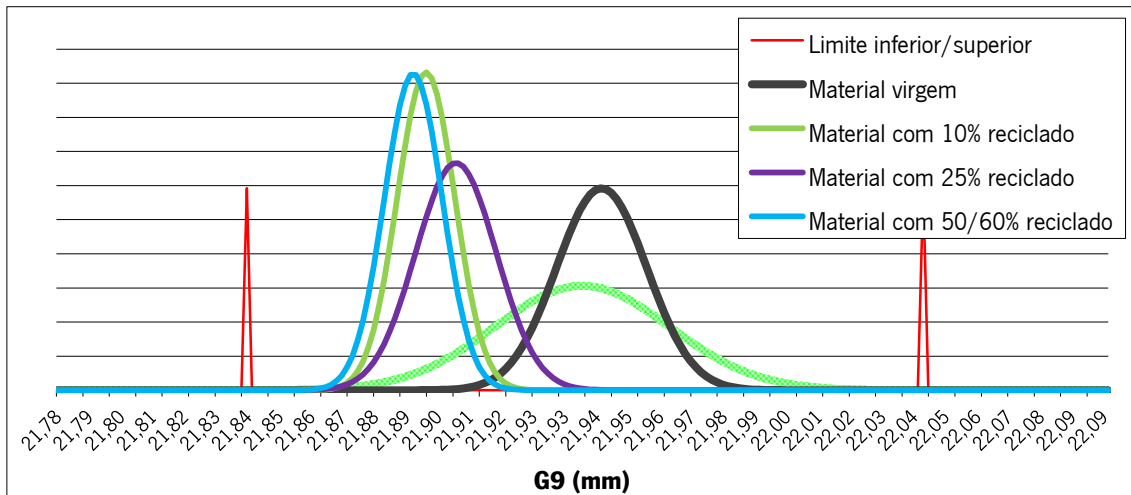


Figura 58. Posição e distribuição dos valores obtidos na medição da zona G9 das amostras

Como é possível observar na figura 58 apesar de todas as curvas se encontrarem dentro dos limites de especificação, a curva que mais se aproxima da distribuição pretendida é a referente às amostras de material virgem. Esta conjuntamente com a curva referente às amostras com 25% de reciclado apresenta uma maior variação nos valores obtidos por isso apresentam índices de desempenho Pp inferiores. O fato de estar mais centrada é devido ao seu maior valor do índice Ppk.

As curvas referentes a amostras de material com 10% e 50/60% de material reciclado são bastante homogêneas. Em resultado dos elevados valores de Pp ambas apresentam uma variação pequena em relação à faixa dos limites de especificação.

4.3. Efeito da alteração de massa molecular provocada pela degradação nas propriedades mecânicas

Esta análise baseia-se nos resultados com 25% de incorporação de reciclado obtidos para o PC opaco e para o ABS/PC.

Para esta análise verificou-se quais os ensaios comuns aos dois materiais. No caso do ABS/PC e do PC opaco os ensaios são de tração, impacto e do índice de fluidez. Como o índice de fluidez é uma propriedade que está diretamente relacionada com a perda de massa molecular e consequentemente com a degradação do material comparou-se esta com as restantes propriedades mecânicas, figura 59 e 60.

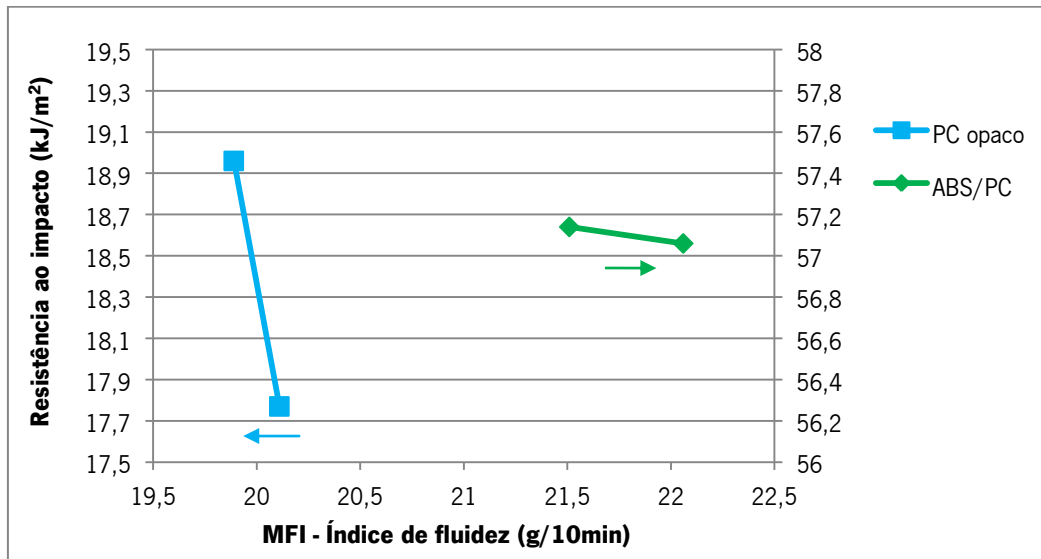


Figura 59. Variação da resistência ao impacto com o índice de fluidez do PC opaco e do ABS/PC respetivamente

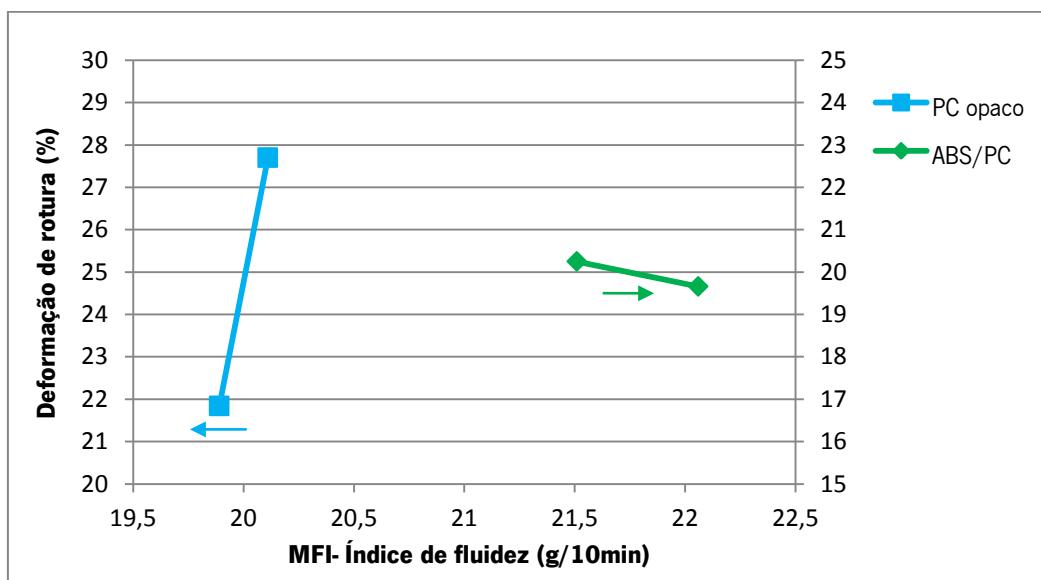


Figura 60. Variação da deformação de rotura com o índice de fluidez do PC opaco e do ABS/PC respetivamente

Verifica-se que o efeito da variação de massa molecular no desempenho mecânico do material não é o mesmo para os dois materiais estudados, ABS/PC e PC. No caso do ABS/PC a variação de massa molecular com a incorporação de 25 % de reciclado é superior ao que se verificou com o PC. No entanto a alteração nas propriedades mecânicas do ABS/PC, quer de impacto quer em tração, foi menor do que no caso do PC.

Uma das explicações poderá ser a maior sensibilidade do PC ao decréscimo de massa molecular. Neste material verificou-se que mesmo uma pequena variação de massa molecular se refletiu numa variação das propriedades mecânicas. No ABS/PC verificou-se que embora a

alteração de massa molecular tinha sido superior do que o verificado com o PC, isso não se refletiu num decréscimo das propriedades mecânicas.

4.4. Efeito da alteração de massa molecular provocada pela degradação na tensão superficial dos materiais

No caso do PC translúcido, onde apenas foram testadas propriedades superficiais e óticas comparou-se a sua tensão superficial com a do ABS/PC usando a massa molecular, ou seja usando o ensaio realizado à fluidez do material, figura 61.

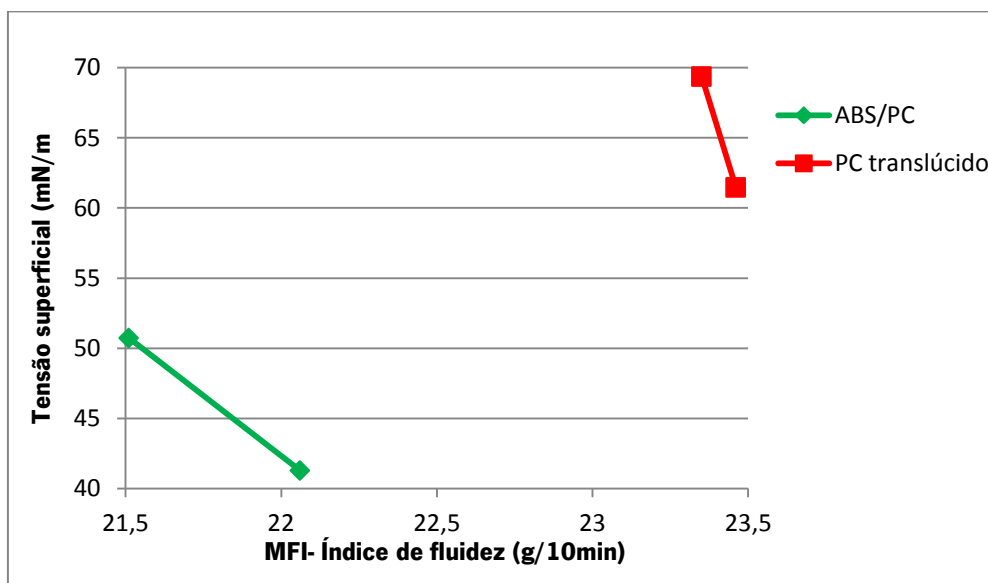


Figura 61. Variação da tensão superficial em função do índice de fluidez do ABS/PC e do PC translúcido respetivamente

O decréscimo observado na tensão superficial com a incorporação de 25% de reciclado é equivalente nos dois materiais, embora o decréscimo no MFI tenha sido muito superior no caso do ABS/PC. Isto indica que há outros fatores que influenciam a tensão superficial, que não a alteração de massa molecular. Provavelmente fatores como a incorporação de grupos polares, contendo oxigênio, resultantes da reações de degradação, terão mais efeito na variação da tensão superficial.

Capítulo 5

Conclusão

Com a elaboração deste trabalho pretendia-se obter misturas de material virgem e reciclado de três diferentes tipos de materiais. O objetivo era testar a influência da respetiva percentagem de reciclado nas propriedades dos materiais e escolher qual das misturas analisadas é a mais favorável, ou seja aquela que combina a maior quantidade de reciclado sem afetar as propriedades do produto final. Foram analisadas as alterações protagonizadas no material ao nível do seu comportamento mecânico, dimensional, ótico e de superfície.

O conjunto das análises efetuadas conduziu às conclusões que se seguem.

• **Resultados industriais**

Os resultados apresentados e discutidos ao longo da dissertação confirmam que a reciclagem primária, efetuada em condições controladas e com adição de quantidades ponderadas de material reprocessado, não afeta significativamente as propriedades dos polímeros estudados.

Assim pode-se concluir que a Delphi Automotive Systems, Braga poderá incorporar 25% de material reprocessado na blenda que não haverá alterações significativas nos valores das suas propriedades. Com isto a funcionalidade da peça estará assegurada.

Relativamente às teclas, e como estas foram testadas com diferentes percentagens de reciclado, o mais seguro seria incorporar 25% de reciclado ao PC translúcido, uma vez que com 50% se verificou uma perda significativa de algumas das suas propriedades que possivelmente condicionariam o desempenho do auto rádio.

O PC opaco como apresentou uma variação muito acentuada numa das propriedades estudadas, aconselha-se a não incorporação de material reciclado sem uma outra análise mais pormenorizada às diferentes misturas.

A introdução de 25% de reciclado no ABS/PC e no PC translúcido permite à empresa economizar 17.819,82€/ano tendo já em conta o custo para reciclar os dois materiais, 1.093,50€, e um volume anual de vendas de 180.000 unidades.

• **ABS/PC**

O processo degradativo associado ao reprocessamento sucessivo (até 4 ciclos) envolve predominantemente mecanismos com cisão de cadeia molecular. Este resultado foi avaliado por ensaios de MFI, que comprovaram o aumento de fluidez do material.

Apesar de se verificar uma diminuição significativa da viscosidade com o número de processamentos do material reciclado a 100%, isso não se verificou no MFI da mistura estudada, contendo 25% de material reciclado. O índice de fluidez da mistura foi semelhante ao obtido para o material virgem. Os resultados obtidos estão de acordo com os previstos através dos modelos teóricos usados na previsão da perda de propriedades com a adição de material reprocessado.

As propriedades óticas, neste caso o brilho, e as propriedades mecânicas, como resistência à tração e ao impacto, também se mantiveram inalteradas com a incorporação de 25% de material reciclado.

A alteração mais significativa verificou-se ao nível das propriedades de superfície, nomeadamente a tensão superficial. Na mistura com 25% de reciclado, registou-se um decréscimo nesta propriedade, cerca de 20%, quando comparado aos resultados do material virgem.

No entanto, os ensaios realizados segundo a norma TL226, referência na indústria automóvel, indicam, ao contrário do que os resultados de tensão superficial fariam prever, que as propriedades de adesão da tinta se mantêm inalteradas em substratos com 25% de material reciclado.

• **PC translúcido**

O processo degradativo associado ao reprocessamento sucessivo indica, devido ao ligeiro aumento da fluidez do material avaliado pelo ensaio de índice de fluidez que ocorreu predominantemente cisão de cadeia molecular no PC translúcido.

Esse aumento no material reciclado a 100% foi muito pequeno e, como seria de esperar, o MFI obtido para cada uma das diferentes misturas, com 10%, 25% e 50% de material reciclado, não variou. Este manteve-se praticamente constante quando comparado ao obtido para o material virgem. Os resultados obtidos estão de acordo com os previstos através dos modelos teóricos usados na previsão da perda de propriedades com a adição de material reprocessado.

No que diz respeito às propriedades óticas, como a transmitância e o índice de

amarelecimento, o reprocessamento de 100% do material (até 7 ciclos) conduziu a uma diminuição da transmitância e a um aumento do amarelecimento do material com o número de processamentos. O índice de amarelecimento foi mais afetado com o número de reprocessamentos do que a transmitância.

Relativamente às propriedades das diferentes misturas, virgem/reciclado, os valores da transmitância obtidos diminuem ligeiramente naquelas em que a percentagem de reciclado é superior. Os valores obtidos experimentalmente coincidem com os obtidos através dos modelos teóricos.

No caso do índice de amarelecimento o aumento foi mais acentuado, variando bastante na mistura com 50% de reciclado. De acordo com a previsão do modelo linear das misturas esperavam-se variações mais acentuadas do que as verificadas experimentalmente.

A tensão superficial medida nas diferentes misturas sofreu um decréscimo também ele mais acentuada na mistura com 50% de reciclado.

Finalmente com a realização do ensaio de FTIR esperava-se ver a formação ou o desaparecimento de grupos funcionais, em resultado do processo de degradação. Esta era uma forma de perceber as diferenças nas propriedades óticas e superficiais ocorridas uma vez que não houve alteração da massa molecular do material. No entanto isto não se verificou, os diferentes espectros obtidos dão indicação que os grupos característicos de material se mantêm nas diferentes misturas de reciclado.

• **PC opaco**

O processo degradativo associado ao reprocessamento sucessivo de 100% de material até 10 ciclos indica a existência predominante de mecanismos de cisão da cadeia molecular uma vez que os ensaios de MFI indicam um acentuado aumento na fluidez do material.

O reprocessamento do PC opaco, avaliado em misturas com 10%, 25% e 60% de material reciclado, não conduziu a um o decréscimo de viscosidade. À semelhança dos restantes materiais também estes resultados se mantiveram de acordo com os previstos pelo modelo linear das misturas.

Nos ensaios mecânicos, a diferença que se esperaria obter face aos resultados do índice de fluidez, refletiu-se apenas na deformação de rotura. Verificou-se um aumento significativo na deformação de rotura nas misturas com 25% e 60% de reciclado mas o resultados mais

significativo parece ser o elevado aumento na dispersão dos resultados. Este resultado obteve-se para todas as misturas estudadas, o que pode indicar uma eventual perda de reprodutibilidade no processo industrial.

Capítulo 6

Propostas para trabalhos futuros

Como referido anteriormente o conjunto de análises efetuadas aos diferentes materiais permitiu não só extrair conclusões interessantes a nível industrial mas também confirmar trabalhos prévios de outros autores.

Apesar de se ter chegado a um consenso relativamente a qual percentagem de material reciclado incorporar em cada um dos materiais, o PC opaco apresentou uma grande dispersão nos valores da deformação de rotura.

Desta forma propõe-se uma análise mais pormenorizada a este material de forma a averiguar se, em proporções não muito elevadas, o reciclado altera negativamente as propriedades do produto final.

Esta análise passa fundamentalmente pela realização de novos ensaios de tração às diferentes misturas estudadas, uma vez que os ensaios à resistência ao impacto mostraram não haver alterações significativas nas diferentes misturas.

No âmbito deste trabalho propõe-se ainda uma análise ao efeito da radiação laser nas teclas processadas com a mistura selecionada para o PC translúcido. Como referido ao longo do trabalho as teclas após processamento são submetidas a um processo de pintura. No entanto para que a luz atravesse o material a tinta é removida através de radiação laser.

Assim sendo, seria interessante estudar a variação de algumas propriedades óticas como o índice de amarelecimento ou transmitância nas misturas com 25% de reciclado após serem submetidas a radiação laser e compara-las às do material virgem.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

- [1] *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review.* **Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J.** 2009, Journal Elsevier, p. 2.
- [2] **Mendes, A. L. A.** *Estudo de Mecanismos de Degradação do Polietileno em Reciclagem Primária.* Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 2005. Tese de Doutoramento em Ciência e Engenharia de Polímeros.
- [3] **ENV, European Commission DG.** *Plastic waste in the environment.* 2011.
- [4] **Fernandes, B. L. e Domingues, A. J.** Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2007, Vol. 17, pp. 85-87.
- [5] **Lewis, C.L. e Buser, A.M.** *Effect of reprocessing pre-consumer polyethylene in an injection molding environment.* Williamsport: Pennsylvania College of Technology. U.S.A. : s.n., 1998.
- [6] **Eguiazábal, J. I. e Nazabal, J.** Reprocessing polycarbonate/ Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends: influence on physical properties. *Polymer engineering and science.* 1990, Vol. 30, pp. 527-531.
- [7] **Chanda, M. e Roy, S. K.** *Plastics Technology Handbook.* 4. s.l. : New York: CRC Press, 2007).
- [8] **Medon, Vânia.** *Estudo, validação e implementação de reutilização de materiais na área de injeção.* Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 2012. Relatório de Estágio.
- [9] *Effect of recycling of thermoplastics: Evaluation of the properties of mixture of virgin and recycled high-density polyethylene.* **Ahmed, N. e Khan, J. H.** 2002. he 6th Saudi Engineering Conference, KFUPM, Dhahran. Vol. 2, pp. 359-361.
- [10] **Bernardo, C. A., Cunha, A. M., Oliveira, M. J.** The Recycling of Thermoplastics: Prediction of the Properties of Mixtures of Virgin and Reprocessed Polyolefins. *Polymer engineering and science.* Department of Polymer Engineering, Universidade do Minho, Fevereiro de 1996, Vol. 36.
- [11] **Bernardo, C. A.** Derivation and validation of models to predict the properties of mixtures of virgin and recycled polymers. *Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling.* 1998, pp. 215-249.
- [12] *Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-*

- density polyethylene*. **Cruz, S. A., Zanin, M.** 2003, Journal Elsevier, pp. 1-2.
- [13] **Plastics, Sabic Inovative.** *Injection molding processing guide.*
- [14] *The effects of reprocessing cycles on the structure and properties.* **Naima Touati, Mustapha Kaci , Stéphane Bruzard, Yves Grohens.** 2011, Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, pp. 1064-1073.
- [15] *Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles.* **R. Scaffaro, L. Botta, G. Di Benedetto.** Ed. 6, 90128 Palermo, Itália : Departamento de engenharia civil, ambiental e aeroespacial, Universidade de Palermo, 2012, European Polymer Journal, pp. 637–648.
- [16] **Cunha, A. M.** *A study on mechanical behavior of injection moulded polypropylene parts.* Universidade do Minho. Braga : s.n., 1991. Tese de doutoramento.
- [17] **Crowford, R. J.** *Plastics engineering.* Oxford: Pergamon Press : s.n., 1988.
- [18] *Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties.* **J.M. Pérez, J.L. Vilas , J.M. Laza, S. Arnáiz, F. Mijangos, E. Bilbao, M. Rodríguez, L.M. León.** País Vasco : Departamento de Química e Física, Faculdade de Ciências e tecnologias, Universidade do País Vasco, Espanha, 2010, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, pp. 727–733.
- [19] **Glockner, G.** *Plaste Kaut.* 1968, 15, pp. 632-635.
- [20] **Shea, J.W., Nelson, E.D., Cammons, R.R.** Effect of recycling on the properties of injection molded polycarbonate. *Techn. Pap.—Soc. Plast. Eng.* 1975, Vol. 21, pp. 614- 617.
- [21] *Influence of reprocessing on properties of polycarbonate.* **Chrysostomou, A., Hashemi, S.** London : s.n., 1996, Journal of materials science, Vol. 31, pp. 5573-5582.
- [22] **Bernardo, C.A., Cunha, A.M., Oliveira, M.J.** The effect of fiber reinforcement. *Polymer Recycling.* 1996, Vol. 2, pp. 237–250.
- [23] **E.-K. Karahaliou, P.A. Tarantili.** Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated. *Polymer Engineering and science.* Laboratório de tecnologias de polímeros, Escola de engenharia química, Universidade de Atenas, 2009, pp. 2269 -2275.
- [24] **Boldizar A., Moller K.** Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. *Polymer Degradation and Stability.* 2003. p. 359. Vol. 81.
- [25] **Bai X, Isaac DH, Smith K.** 2009, Polymer Engineering & Science, Vol. 49, p. 2269.
- [26] *Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering.* **J. M. Pérez, J. L. Vilas, J. M.**
-

- Laza, S. Arnáiz, F. Mijangos, E. Bilbao, L. M. León.** 2009, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 18, pp. 71- 78.
- [27] *Measurement of aging effects of Abs polymers.* **Casale, A., Salvatore, O., Pizzigoni, G.** 1975, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 15, pp. 286-293.
- [28] **Kim, J.K., Kang, C.K.** Basic studies on recycling of Abs resin. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 34, 1995, pp. 875-890.
- [29] *Tratamentos de Superfícies: Pintura em Peças Plásticas.* **Rossi, D. F.** 2008. Curso de formação em plásticos, seus processos de transformação e técnicas de acabamento.
- [30] *Aplicações de tintas em substratos plásticos. Texto não publicado.* **Povoas, T.** 2012.
- [31] *Teorias da adesão e tratamentos superficiais. Texto não publicado.*
- [32] **Jung, C. K., Bae, I. S., Lee, S. B., Cho, J. H., Shin, E. S. et al.** Development of painting technology using plasma surface technology for automobile parts. *Thin Solid Films*. 2005, p. 317.
- [33] *Influence of Temperature, Molecular Weight, and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of Polystyrene, Polypropylene, and Polyethylene.II. Theoretical.* **Demarquette, N. R., Moreira, J. C., Shimizu, R. N.** Brasil : s.n., 2002, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, pp. 2201–2212.
- [34] **Park, H., Park, C. B., Tzoganakis, C., e Chen, P.** Effect of Molecular Weight on the Surface Tension of Polystyrene Melt in Supercritical Nitrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, pp. 3849-3851.
- [35] **XF, Bayblend T65.** Bayer material science. [Online] 24 de 10 de 2012. [Citação: 02 de 05 de 2013.] <http://www.bayermaterialsciencenafta.com/resources/d/document.cfm?Mode=view&f=10247781-00EA-D67C-4417494DCC97CF90&d=C72FBE7C-CEB4-B015-047D472A0739AE8D>.
- [36] **Plastics, Sabic Innovative.** [Online] 2008. [Citação: 31 de 10 de 2012.] http://kbam.geampod.com/KBAM/Reflection/Assets/Thumbnail/6218_27.pdf.
- [37] **Bayer.** Makrolon 2407. *Plastichem*. [Online] 21 de 03 de 2006. [Citação: 18 de 06 de 2013.] http://www.plastichem.co.za/pdf/Makrolon_2407_ISO_internet.pdf.
- [38] **White, Alcom® PWL 10/1.1 WT1302-05LB.** Material Data Center Datasheets. [Online] 02 de 12 de 2010. [Citação: 06 de 06 de 2013.] <http://www.materialdatacenter.com/ms/en/Alcom/ALBIS+Plastic+GmbH/ALCOM%C2%AE+PW>

L+101%252E1+WT1302-05LB+WHITE/c97f5b25/102.

- [39] *Effect of multiple injection moulding on some properties of polycarbonate.* **M. Zenkiewicz, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz a, J. Richert, W. Ostrowicki.** Polónia : s.n., 2009, International Scientific Journal, Vol. 37, pp. 94-101. 2.
- [40] **Cramez, Clara.** Propriedades e ensaios. *Mestrado Integrado em Engenharia de Plásticos. Projecto e Qualidade de materiais plásticos.* 2006/2007.
- [41] **Mera, R.D. and B.C. Duncan.** Determining the wettability of substrates to hot melt adhesives. [Online] Março de 2005. [Citação: 20 de Novembro de 2012.] http://www.npl.co.uk/upload/pdf/depc_mn_014_wettability.pdf.
- [42] **Dontula, N., Campbell, G. A. e Connelly, R.** A Study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science.* 1993, Vol. 33, pp. 271-327.
- [43] *International Conference of Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers.* **Tudos, F., Iring, M. e Kelen, T.** Lucerne/Switzerland : s.n., 1985.
- [44] **Jelinsky, W. L., et al.** Thermal oxidation and its analysis at low levels in polyethylene. *Macromolecules.* 1984, Vol. 17, pp. 1650-1655.
- [45] *Study on the Recycling of ABS Resins: Simulation of Reprocessing and Thermo-oxidation.* **Ranjbar, Dariuosh Salari e Heidar.** Irão : Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 12 de Fevereiro de 2008, Iranian Polymer Journal, Vol. 17. 8.
- [46] **E.K. Karahaliou, P.A. Tarantili.** Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE.* Laboratory of Polymer Technology, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 2009.
- [47] **Park, Hyuk Sang.** *Surface Tension Measurement of Polystyrenes in Supercritical Fluids.* University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canadá : s.n., 2007.
- [48] **Mantia, Francesco La.** *Handbook of Plastics Recycling.* United Kingdom : Rapra Technology Limited, 2002.
- [49] *Reprocessing Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Plastics: Structure–Property Relationships.* **Xiaojuan Bai, D.H. Isaac, K. Smith.** 2007, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE.
- [50] *Some effects of multiple injection moulding on selected properties of ABS.* **M. Żenkiewicz, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz, R. Malinowski, W.**

Ostrowicki. Dezembro de 2009, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 37.

[51] *Effect of reprocessing and moisture on the properties of bisphenol-A polycarbonate.*

Aguirre Flores, R., Sanchez-Valdes, S. 1999, Journal of Injection Molding Technology, Vol. 3, pp. 21–26.

[52] **Ronkay, Ferenc.** Effect of Recycling on the Rheological, Mechanical and Optical Properties of Polycarbonate. *Acta Polytechnica Hungarica.* 2013, Vol. 10.

[53] **Shia-Chung Chen, Won-Hsion Liao, Ming-Wei Hsieh, Rean-Der Chien, and Su-Hsia Lin.** Influence of Recycled ABS Added to Virgin Polymers on the Physical, Mechanical Properties and Molding Characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* Taylor & Francis, 28 de Janeiro de 2011, pp. 306-311.

[54] **P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul.** Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. *Polymer.* 11 de Março de 2003, Vol. 44, pp. 5341-5354.

[55] **J.F. Feller, A. Bourmaud.** Rheological and calorimetric properties of recycled bisphenol A poly(carbonate). *Polymer Degradation and Stability.* 4 de Abril de 2003, Vol. 82, pp. 99-104.

[56] **Sánchez, P., Remiro, P. M. e Nazábal, J.** *Polymer Engeneering and Science.* 1992, Vol. 32, p. 861.

[57] *Key Properties to Understand the Performance of Polycarbonate Reprocessed by Injection Molding.* **Z. Q. Liu, A. M. Cunha, X.-S. Yi, A. C. Bernardo.** 2000, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, pp. 393–1400.