

INFLUÊNCIA DA RECICLAGEM SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLI(OXIDO DE METILA) - POM

Sacchelli, C.M.
Pedro Bom, R.
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC
Centro de Ciências Tecnológicas - CCT
Cx. P.: 631 - Joinville, SC, Brasil

Resumo. A região de Joinville (SC – BR) é um grande pólo de transformação de materiais plásticos, com grande destaque no processo de injeção. Neste processo existe uma grande sobra de material oriundo de canais de injeção, rebarbas e produtos irregulares. Algumas empresas acabam descartando estes materiais plásticos por possíveis mudanças das propriedades mecânicas, não mais servindo para o fim desejado.

Para possibilitar a reutilização destes materiais é necessário realizar estudos mais profundos para avaliar as suas propriedades. Um dos materiais que está sujeito a reciclagem e que é objeto deste estudo é o Poli(óxido de metila) – POM. Este polímero foi escolhido por ser um plástico de engenharia de grande uso nas indústrias da região.

O objetivo principal deste trabalho é analisar a influência da reciclagem nas propriedades mecânicas do POM. Para alcançar este objetivo, o material foi injetado em condições normais de processamento, e posteriormente moído (consistindo esta operação em um ciclo). Neste trabalho foram considerados 10 ciclos para caracterização da propriedade de tração, sendo que em cada ciclo algumas amostras foram separadas e analisadas.

Palavras-chave: Processo de injeção, Reciclagem, POM, Propriedades Mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

“Desde o início dos tempos, o homem vem executando trabalhos de engenharia progressivamente mais complexos, com a finalidade de suprir abrigo e propiciar conforto para si e seus dependentes, protegendo-se dos perigos e das intempéries”(Mano, 1996).

Desde a madeira, que foi o primeiro material utilizado, passando pela pedra, metais, cerâmica, chegando finalmente aos polímeros, a humanidade acompanha ansiosamente a descoberta e utilização de novos materiais, pois só assim consegue dar passos certos para o futuro. Os materiais poliméricos vem cada dia que passa aumentando sua utilização nos mais variados campos da engenharia, sendo os materiais metálicos cada vez mais substituídos pelos polímeros.

O aumento na utilização deste materiais se devem além do custo, baixo peso e boa estrutura química (Millo, 1998), aos seguintes fatores:

- ◆ Simplicidade no processo de fabricação;
- ◆ Possibilidade de reutilização do material depois que descartado com custo mais competitivo que o metal, e com equipamentos mais simples.

Segundo D'Avila, 1997 os processos de transformação mais usuais são: Injeção, Extrusão, Sopro, Compressão e Termoformagem. Sendo o de Injeção um dos mais utilizados, onde o ciclo do material polimérico consiste em aquecimento, amolecimento, moldagem do mesmo e resfriamento, resultando no produto desejado. A descrição mais detalhada deste processo pode ser encontrada em Blass, 1988.

O ciclo de transformação pode se repetir n vezes (Whelan, 1990), reutilizando assim o material já processado uma vez. Este tipo de reutilização é chamada de reciclagem.

Há hoje uma grande linha de pesquisa sobre reciclagem ou reutilização de resíduos sólidos, por questões de custos e problemas ambientais. Este último por sua vez, ganha cada vez mais força na sociedade fazendo com que as pesquisas evoluam cada vez mais.

Estudos no processo de reciclagem vem sendo realizados em várias universidades, institutos de pesquisa e empresas do mundo que trabalham com polímeros, constatando que o polímero processado uma vez e reutilizado pode apresentar algumas alterações em suas propriedades, causadas por mudanças químicas, tais como a degradação térmica e oxidação (Millo, 1998) devido ao ciclo de aquecimento.

Estas mudanças químicas podem afetar as propriedades mecânicas do material, havendo uma certa precaução por parte dos transformadores na utilização dos materiais reciclados. Na maioria dos casos não se sabe até que ponto o processo de reciclagem vem a interferir nas propriedades iniciais do polímero, e a partir de quando a sua utilização fica comprometida.

Na manufatura, as indústrias que trabalham com injeção possuem uma sobra de material devido aos canais de injeção do molde e de produtos que sofreram algum tipo de irregularidade no processo de fabricação, sendo assim rejeitado por ser não conforme. O que é feito com estes materiais? Algumas indústrias comercializam estes refugos, outras reutilizam, moendo-os recolocando-os na linha de produção. O material que volta a linha de produção é utilizado na fabricação de produtos menos nobres ou misturado com materiais puros, devido a preocupações com perdas nas propriedades mecânicas.

Tendo em vista a preocupação com a reutilização de materiais plásticos já processados foi desenvolvido um estudo na reciclagem do POM. Este foi escolhido por ser um plástico de engenharia (esta denominação é considerada para todos os polímeros que podem ser usados em substituição aos materiais tradicionais, independente de sua estrutura química), (Mano, 1996), muito utilizado nas indústrias da região. Vale a pena observar que o Brasil é hoje um dos maiores mercado consumidores destes materiais com um crescimento de 20 % ao ano, com faturamento ultrapassando aos US\$ 200 milhões, tornando-se a menina dos olhos dos produtores mundiais (Sino, 1997).

2. POLI(OXIDO DE METILA) - POM

O Poli(óxido de metila) - M90, também conhecido como Poliacetal – POM, comercializado pela TICONA POLYMERS empresa do grupo HOECHST AG com o nome de Celcon® na América, Hostaform® na Europa e Duracon® na Ásia, é aplicado principalmente segundo figura 1 e Sino, 1997 em indústrias como a automobilística e eletroeletrônica, desde a fabricação de bicicletas dobráveis, lapiseiras (Plastics in Engineering, 1998), mecanismos de impressão, respiradouro de pressão para rampa de inspeção de depósitos em caminhões tanque de combustíveis devido a sua resistência a subprodutos voláteis derivados do petróleo (Catálogo Celcon, 1998).

A reciclagem do POM realizada pela Hostaform na fábrica de Kelsterbach - Alemanha, vem conseguindo as mesmas propriedades do tipo original (Ticona, 1997).

O POM é obtido através da substância de trioxano, óxido de etileno e/ou 1,3 dioxolano (Fig. 2), gerando assim um Polioximetileno estabilizado com ligações C-C ao longo da cadeia principal (Fig. 3).

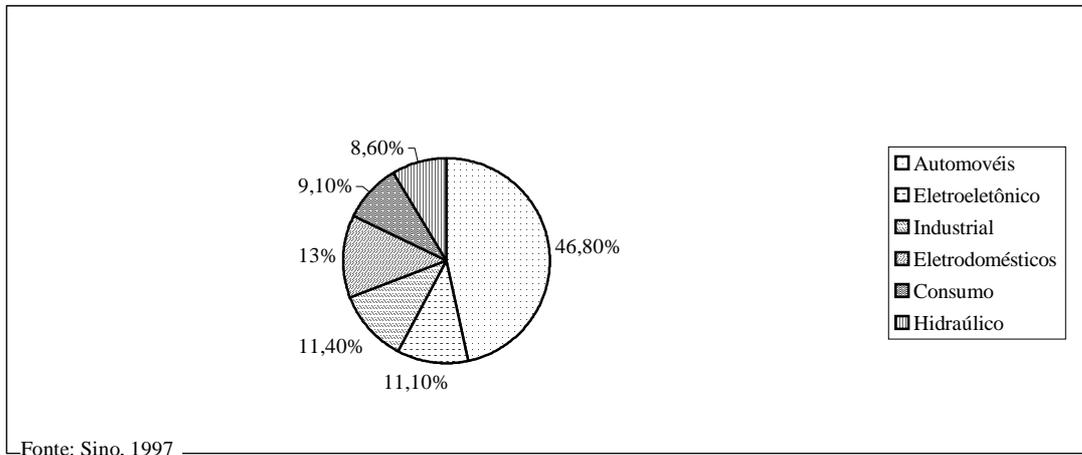


Figura 1- Demanda Nacional por Aplicação do POM.

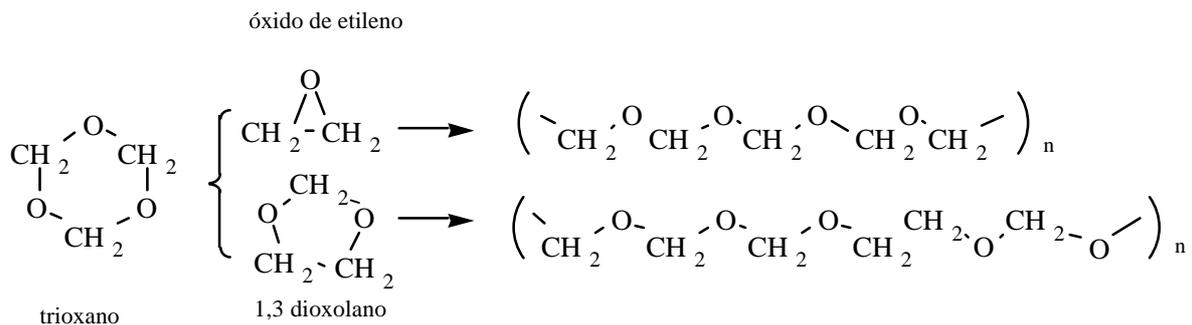


Figura 2- Obtenção do Poliacetal Copolímero

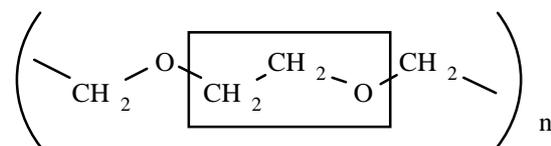


Figura 3- Polioximetileno (POM)

Devido ao forte empacotamento molecular gerado pela rígida e curta ligação C-O, se destacam por (Catálogo Celcon, 1998):

- Alta resistência à tração e dureza;
- Alta rigidez e módulo de elasticidade;
- Grande tenacidade e resistência;
- Pouca absorção de umidade e alta estabilidade dimensional em várias condições de exposições ambientais;
- Boas características de acabamento e deslizamento;

- Ótima retenção de propriedades e estabilidade dimensional mesmo exposto a temperatura de 105°C em ar e 83°C em água por longos períodos;
- Excepcional resistência a uma grande gama de produtos químicos, óleos, graxas e solventes;
- Contração na faixa de 1,8% a 2,2 % para paredes de espessura de 3,0 mm.

Na tabela 1 são mostradas algumas propriedades do material, para conhecimentos das outras verificar catálogo Celcon,1998.

Tabela 1. Propriedades do POM

PROPRIEDADES	Unidade	MÉTODO DE TESTE	M90
Densidade	g/cm ³	DIN53479-A ASTM D792	1,41
Índice de Fluidez 190°C / 2,16Kg	g/10 min	DIN53735 ASTM D1238	9,0
Resistência ao impacto com entalhe / 23°C	MJ/mm ²	DIN 53453	6,0
Resistência ao impacto IZOD/ 23°C	MJ/mm ²	ASTM D256	69,4

Fonte: Catalogo Celcon, 1998.

3. PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

As propriedades dos polímeros dependem basicamente de 3 fatores: Tempo, temperatura e tensão/deformação (Ticona,1997).

Pode-se classificar as propriedades dos materiais segundo (Mano, 1996) em:

- ◆ Propriedades Físicas - Não envolve mudanças estruturais a nível molecular; Ex. Mecânicas, Termicas, Elétricas e Óticas;
- ◆ Propriedades Químicas - Resistência à degradação térmica e Oxidação.
- ◆ Propriedades Físico-Químicas.

Os polímeros são materiais que sempre estão sujeitos a mudanças na sua estrutura (Sanchez et al.,1993). Isto se deve ao fato de sofrerem vários processos de envelhecimento, mudando assim suas propriedades mecânicas e físicas.

Em presença do ar e com elevação da temperatura, os materiais poliméricos sofrem sua maior degradação, havendo uma diferença natural de degradação de polímero para polímero.

3.1 Resistência a oxidação

Segundo Mano et al, 1996 a resistência a oxidação nos polímeros saturados é maior em comparação aos de cadeia insaturadas, como as das poliolefinas, e em especial o poliacetal é atingido pela decomposição térmica por despolimerização do seu monômero o aldéido fórmico.

Nas macromoléculas insaturadas (dupla ligação entre carbonos) a oxidação é maior pois ocorrem reações pela formação de radicais livres, geralmente com a interferência do oxigênio, gerando radicais livres pelo rompimento das ligações covalentes C-C. Rompendo as cadeias, diminuindo assim seu tamanho e a sua resistência mecânica. Em cadeias com carbono terciário há uma maior facilidade de formação de hidroperóxidos, de rápida decomposição, causando a cisão das ligações covalentes carbono-carbono.

A resistência do POM como de todos os polímeros é afetada pela exposição a temperatura, na figura 4 pode ser observado que com o tempo há uma perda nas propriedades, e esta perda é correlacionada com a temperatura.

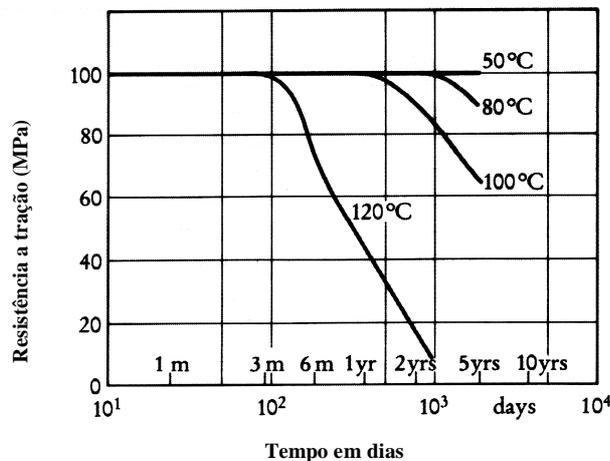


Figura 4- Relação da tensão x tempo para diversas temperaturas (Ticona,1997).

3.2 Degradação

A degradação de polímeros termoplásticos é um processo complexo, caracterizado por mudanças químicas ou físicas. As mudanças químicas se dão por diversas reações como oxidação, clivagem de ligações e reticulação (Morelli et al., 1991).

O comportamento dinâmico - mecânico é um meio bastante útil de documentar mudanças que ocorrem durante o envelhecimento térmico (Rees, 1994).

A estabilidade térmica do POM deriva da unidade do comonômero com ligação C-C, a qual é estatisticamente distribuída nas cadeias moleculares da base polimérica. Quando o polímero é sujeito ao ataque termoxidativo, o cisalhamento das cadeias principais começam a ocorrer acompanhadas pela formação de polímeros de baixo peso molecular e grupos finais termicamente instáveis. No entanto, a degradação pode proceder somente em pontos distantes da cadeia, fazendo com que os fragmentos restantes sejam estáveis. A razão do ataque termoxidativo aumenta em razão da temperatura, enquanto a extensão do ataque é dependente do tempo. Por esta razão, o fabricante aconselha seguir a figura 5, no que se refere ao tempo de permanência do POM no cilindro plastificante (Ticona, 1997).

Se o material ficar muito tempo no cilindro a uma temperatura acima do recomendável, este começará a se decompor, liberando o formaldeído, gás de um odor puzente que irrita as membranas de mucosa. A pressão produzida pela decomposição do gás, se o bico estiver obstruído será aliviada pelo alimentador da máquina, se não ocorrer este alívio, o aumento de pressão pode causar danos no equipamento. Recomenda-se portanto verificar sempre se o bico injetor está livre.

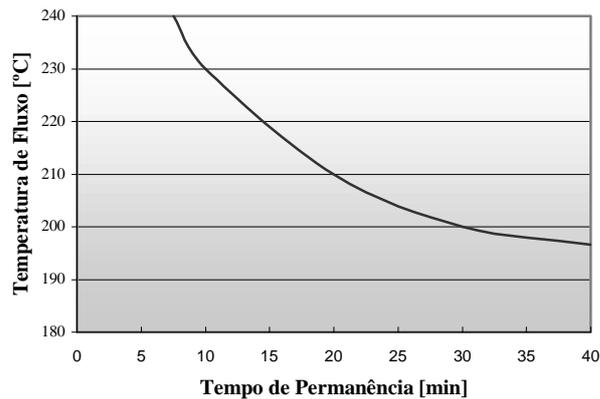


Figura 5- Gráfico que representa a região recomendada de utilização sem degradação por efeito da Temperatura x Tempo (Região abaixo da curva),(Ticona,1997).

4. PARTE EXPERIMENTAL

Para se determinar os valores de resistência máxima a tração e o módulo de elasticidade, foi selecionado 40 Kg de POM virgem, antes de ser utilizado na injeção, o material foi previamente secado por 2 horas a 80°C. A injeção do polímero foi realizada em uma máquina injetora Ferbate-Battenfeld Tipo BA 750/315, capacidade de injeção 182,9 gramas, com molde de duas cavidades para os corpos de prova de tração (fig. 06).

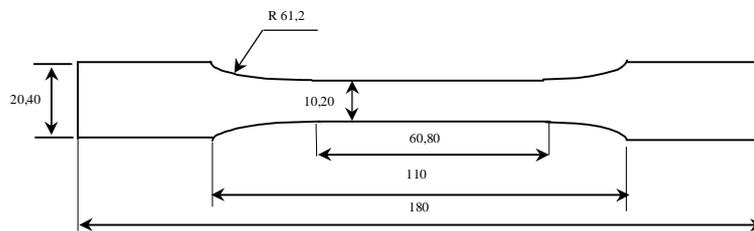


Figura 6- Corpo de Prova de Tração- Dimensões em mm.

A amostras foram obtidas da seguinte maneira: injetava-se 5 vezes e se descartava para fins de estabilização da Pressão do óleo (90 Bar) com Pressão de recalque a 30 % da de injeção, tempo de injeção de 3 segundos e Temperatura do bico de injeção (195°C). Foram selecionadas as 5 injeções posteriores para os corpos de prova de tração num total de 10 Corpos de Prova (molde com 2 cavidades). O material foi separado e numerado, sendo o restante do material injetado. Após todo o material ser injetado, estes foram levados para o moinho, o equipamento de moagem estava previamente limpo para não se provocar contaminações com outros materiais, e picado. O material picado foi coletado e levado para a máquina injetora, para se repetir todo o ciclo de injeção-retiragem das amostras-moagem. Este procedimento se deu em um total de 10 ciclos para os corpo de prova de tração.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal marca Kratos, com velocidade de 5 mm/mim, sendo utilizado para os ensaios cinco corpos de prova.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

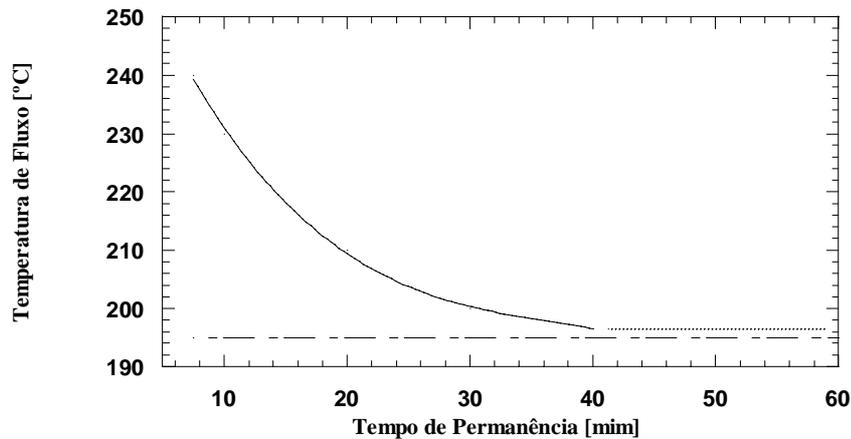


Figura 07- Representa a região recomendada de utilização sem degradação por efeito da temperatura e tempo (abaixo da curva). (-----) extrapolação do tempo e (.....) temperatura e tempo dos ensaios.

Na figura 05 foi representado uma curva de interface que permite determinar o tempo de exposição a uma determinada temperatura sem haver degradação do material. Fazendo a extrapolação desta curva para valores entre 40 e 60 minutos, linha pontilhada da figura 09, foi observado que os experimentos realizados na temperatura de 195°C permanecem inferiores a curva. Dois casos foram observado, primeiro as propriedades mecânicas (modulo e tensão máxima), não apresentaram grandes variações conforme será visto. Segundo, houve um possível termoxidação gerando uma coloração observada a partir do segundo ciclo, sendo que a intensidade de escurecimento do corpo de prova aumentou acentuadamente, como pode ser observado na figura 10. Na figura 08 estão representados os resultados dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova da tensão máxima média de ruptura em função do número de ciclos. O desvio padrão dos valores foram indicados individualmente para cada ciclo.

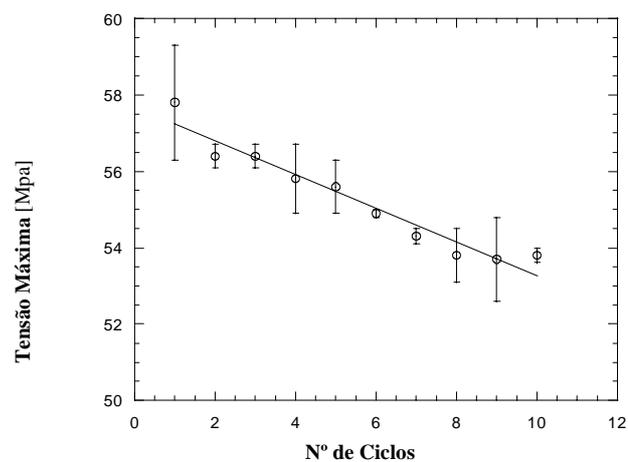


Figura 08-Resistência Máxima a Tração x Número de ciclos.

Da figura 08 nota-se que não houve uma grande variação no que se refere a resistência máxima a tração do material, traçando uma reta por regressão linear através dos pontos

médios, foi determinado que há tendência de declínio de aproximadamente 7% entre o primeiro ciclo e o décimo ciclo. A figura 09, representa o módulo de elasticidade do POM em função do número de ciclos.

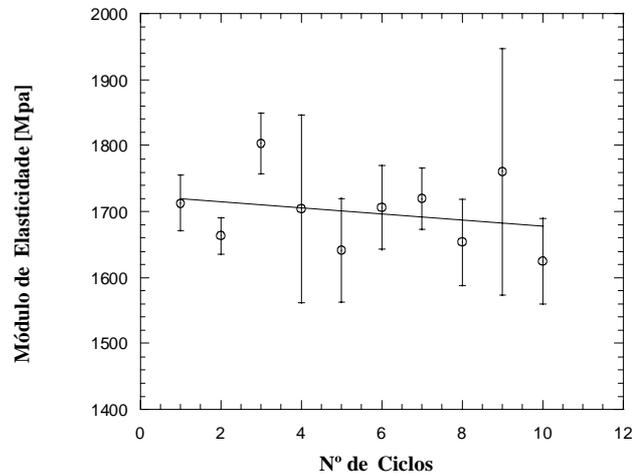


Figura 09- Módulo de Elasticidade x Número de Ciclos.

De acordo com o gráfico 09 não há uma grande variação no módulo de elasticidade em relação aos valores médios dos resultados. Traçando uma reta através dos pontos médios foi observado que há um ligeira queda no valor, mas que não representa uma variação significativa, pois a maioria dos pontos estão dentro dos desvios padrão dos demais, assim a propriedade mecânica do POM com respeito ao módulo de elasticidade manteve-se no decorrer destes ensaios.

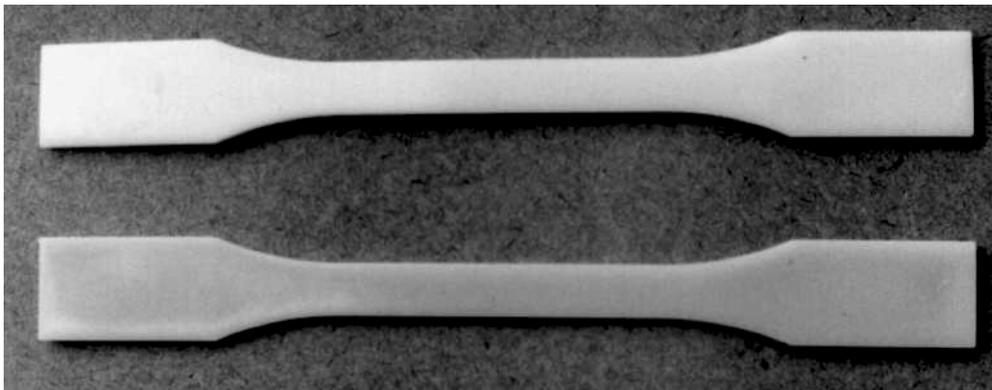


Figura 10- Corpos de prova de tração do 1º e 10º ciclo de cima para baixo.

Foi observado uma coloração diferente nos corpos de prova a partir do segundo ciclo. Na figura 10, estão representados o primeiro e o décimo corpo de prova injetado. Nota-se uma grande mudança em sua coloração no decorrer da reciclagem.

Esta mudança na coloração é reconhecida pelo fabricante (Catalogo Celcon, 1998) e pode ser atribuída segundo Mano, 1996 a uma possível oxidação que acontece durante o reprocessamento do material por efeito da exposição do material a temperatura em um determinado tempo conforme mostrado na figura 07. A degradação pode ocorrer pela quebra das ligações C-O (Manrich, 1996), gerando radicais livres que podem reagir com o ar.

6. CONCLUSÃO

As modificações das propriedades físico-químicas estão correlacionadas com o tempo de exposição do material ao calor. Como os corpos de prova não ficaram expostos a uma temperatura elevada por um longo período e como foi utilizado condições normais de processamento, ou seja, os ensaios foram realizados com temperatura de injeção de 195°C e tempo estimado de permanência do material dentro do cilindro durante os 10 ciclos de aproximadamente 60 minutos (figura 07), não foi observado uma variação significativa das propriedades mecânicas do POM, (módulo de elasticidade e resistência máxima a tração do material).

De acordo com a figura 10, foi observado que há uma grande mudança na coloração do material reprocessado, com a intensidade aumentando com o numero de ciclos. Esta coloração pode ser um indício de degradação por termoxidação, esta pode ser talvez a causa do declínio da tensão máxima de ruptura.

Conclui-se portanto que segundo os dados obtidos nos ensaios realizados, a reciclagem não influencia fortemente nas propriedades do POM de resistência a tração e Modulo de elasticidade. Portanto, os ensaios de tração não permitiram por em evidencia um efeito de degradação pois não houve uma queda acentuada das propriedades mecânicas. A evidencia mais forte de uma possível degradação do POM foi a coloração do material.

O material POM M90, pode ser adicionado a resina virgem variando a porcentagem de acordo com a coloração desejada, sem comprometer as propriedades mecânicas aqui verificadas.

REFERÊNCIAS

- Blass,A.,1988, *Processamento de Polímeros*, Editora UFSC, Florianópolis, Brasil.
- Catalogo Celcon,1998, Departamento de Plástico de Engenharia Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica.
- D'Avila,M.A.,1997, *Processo de Moldagem por Injeção de Polímeros Semicristalinos Caracterização e Simulação Assistida por Computador*, tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, Brasil.
- Mano, E. B.,1996, *Polímeros – Como Materiais de Engenharia*, Edgard Blucher , SP, Brasil.
- Manrich, Sílvio.,1996, *Apostila do Curso de Tecnologia de Injeção de Termoplásticos*, DEMa/UFCar.
- Millo, A.Y.F.,1998, *Influência do Resfriamento na Qualidade de Peças Termoplásticas Moldadas por Injeção com Estudo de Caso em Sistemas CAE*, tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, Brasil.
- Morelli, J.J., Fry, C.G., Grayson, M.A. , Lind, AC. and Wolf, C.J.,1991, *Applied Polymer Science*, p.6001-6011.
- Plastics in Engineering, 1998, Ed. 33- Hoechst Celanese
- Sino, M. A.,1997, *Plástico Moderno*, Editora QD Ltda, julho, nº 278, p. 4-13.
- Ticona,1997, Catalogo, *Acetal copolymer (POM)*, Hostaform, Polymer materials, Ticona, Alemanha.
- Whelan, T. & Goff J., 1990, *Injection Molding of Engenerring Thermoplastics*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Rees, Herbet,1994, *Undertanding Injection Molding Technology*, Hansen, NY, USA.
- Sanchez, E.M.S., Angelini, J.M.G. e Gisolfi, P.C.,1993, *4º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Salvador.

CHANGES OF THE MECHANICAL PROPERTIES IN POLYOXYMETHYLENE – POM RECYCLING PROCESS

ABSTRACT

The region of Joinville at Santa Catarina State of Brazil and its neighbourhood is a large and important area of plastic processing, mostly injection. In this fabrication process there are material excess due to the injection channels and defective products. Some part of these material excess are thrown away by the industry due to the possible changes in their mechanical properties. In order to investigate the possibility of recycling these materials it is necessary to do a more detailed study to evaluate their mechanical properties.

In the present work, the material used was the Polyoxymethylene - (POM), because it is an engineering plastic with great use in the industries of the region.

The aim of the present work is analyse the changes in the mechanical properties behaviour of the POM. To do that, this plastic has been injected and ground afterwards (this consist of one cycle operation). In this investigation, ten cycles of injection and grinding have been done.

Keywords: Injection , Recycling, POM, Mechanical Properties.