ESTUDO PARA VIABILIDADE TÉCNICA DE PRODUÇÃO DE FILAMENTO RECICLADO DE PLA E PET PARA IMPRESSÃO 3D

ARTHUR MOREIRA LAURO

MAX JÚNIOR ARAÚJO FARIA

PROJETO DE GRADUAÇÃO

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

ESTUDO PARA VIABILIDADE TÉCNICA DE PRODUÇÃO DE FILAMENTO RECICLADO DE PLA E PET PARA IMPRESSÃO 3D

Arthur Moreira Lauro
Max Júnior Araújo Faria

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Dianne Viana Magalhães, UnB/ENM _____
Daniel Monteiro Rosa, UnB/ENM _____
Andréia Cristina dos Santos, UnB/EPR _____

Brasília, 09 de julho de 2019

Como contribuir à sociedade para além de você mesmo?

-Autor desconhecido

RESUMO

A reciclagem surge como uma medida para reduzir a quantidade de resíduos gerados pelos centros urbanos, ao mesmo tempo em que possui a capacidade de atribuir valor a produtos descartados e, assim, gerar emprego e renda. A necessidade de se imprimir um caráter sustentável aos meios de produção levou os autores a realizar um estudo de viabilidade técnica para a instalação de um núcleo de reciclagem de polímeros dentro da Universidade de Brasília para atender aos laboratórios de prototipagem por FDM. Nesse estudo foi elaborado um plano de produção do filamento com PET e PLA reciclado, abrangendo o maquinário, normas de seguranças e descrição das etapas necessárias para a fabricação. O método proposto é extrusão reativa, pois se torna necessária a adição de extensores de cadeia para o melhoramento das propriedades mecânicas e reológicas dos polímeros reciclados. Através desse estudo foi possível elencar as etapas críticas em um processo de reciclagem e as medidas que devem ser tomadas para contorna-las. O resultado foi um plano de produção de baixo custo e viável.

ABSTRACT

Recycling emerges as a measure to reduce the amount of waste generated by urban centers, while at the same time having the ability to attribute value to discarded products and thus generate employment and income. The need to print a sustainable character to the means of production led the authors to conduct a technical feasibility study for the installation of a polymer recycling center within the University of Brasilia to attend FDM prototyping laboratories. In this study, a production plan for the filament with PET and recycled PLA was elaborated, covering the machinery, safety rules and description of the necessary steps for the manufacture. The proposed method is reactive extrusion, since it is necessary to add chain extenders to improve the mechanical and rheological properties of recycled polymers. Through this study it was possible to list the critical steps in a recycling process and the measures that should be taken to circumvent them. The result was a low cost and workable production plan.

Sumário

SUMÁRIO **i**

LISTA DE FIGURAS **iv**

LISTA DE TabelaS **vii**

1 INTRODUÇÃO **1**

1.1 OBJETIVOS 2

1.1.1 OBJETIVO GERAL 2

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 2

1.2 JUSTIFICATIVA 2

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO 3

2 POLÍMEROS: UMA VISÃO GERAL **4**

2.1 REOLOGIA DOS POLÍMEROS 9

3 RECICLAGEM DOS TERMOPLÁSTICOS **13**

3.1 RECICLAGEM MECÂNICA OU FÍSICA 14

3.1.1 SEPARAÇÃO POLIMÉRICA 14

3.1.2 MOAGEM 15

3.1.3 LAVAGEM 16

3.1.4 SECAGEM 16

3.1.5 PREPARAÇÃO E REPROCESSAMENTO 18

3.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS 19

3.2.1 DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE 19

3.2.2 TERMO-OXIDAÇÃO 20

3.3 MECANISMOS DE MELHORAMENTO 20

3.4 PROCESSO DE EXTENSÃO DE CADEIA 21

3.4.1 EFEITO DOS GRUPOS TERMINAIS 21

3.4.2 DIANIDRIDO PIROMELÍTICO - PMDA 22

3.4.3 JONCRYL ADR 4368 25

3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO 3 28

4 EXTRUSÃO REATIVA **29**

4.1 O PROCESSO DE EXTRUSÃO 29
4.2 PARTES DA EXTRUSORA 30
4.2.1 FUNIL 30
4.2.2 PARAFUSO, CILINDRO e AQUECEDORES DE BANDA 31
4.2.3 BICO EXTRUSOR 33
4.2.4 TRACIONAMENTO E ENROLAMENTO DO PRODUTO EXTRUDIDO . . 34
4.2.5 MEDIÇÃO E BOBINAMENTO 36
4.3 COMPORTAMENTO POLIMÉRICO NA EXTRUSÃO 37
4.3.1 ALIMENTAÇÃO 37
4.3.2 FUSÃO E CARREGAMENTO DE FUNDIDO 38
4.3.3 MOLDAGEM 40
4.3.4 CÁLCULOS DA PRODUÇÃO DA EXTRUSORA 41
4.4 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO CAPÍTULO 4 46

5 PROPOSTA DE SISTEMA PRODUTIVO 47
5.1 PROJETO DE PROCESSOS PRODUTIVOS 47
5.2 SELEÇÃO DA TECNOLOGIA DE PROCESSOS 49
5.3 DEFINIÇÃO DA CAPACIDADE INSTALADA 50
5.4 ANÁLISE DE MERCADO 51
5.4.1 ANÁLISE DO SETOR 52
5.4.2 ANÁLISE DO SEGMENTO DE MERCADO 53
5.4.3 MERCADO CONSUMIDOR 54
5.4.4 MERCADO FORNECEDOR 55
5.5 VIABILIDADE TÉCNICA 56
5.5.1 COLETA 56
5.5.2 LIMPEZA 58
5.5.3 TRITURAÇÃO 59
5.5.4 SECAGEM 60
5.5.5 EXTRUSÃO 62
5.5.6 ENROLAMENTO 64
5.5.7 ESTOCAGEM DO PRODUTO FINAL 66
5.5.8 EQUIPAMENTOS AUXILIARES 67
5.5.9 CUSTOS 68
5.6 SEGURANÇA 69
5.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCEDIMENTO 71

6 CONCLUSÕES 75
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 76

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 82

APÊNDICES **83**

Lista de Figuras

2.1 Sequência de reações para a formação do polietileno(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) 4

2.2 Estrutura polimérica. a) Termoplásticos. b) Termofixos. 5

2.3 Rotações e vibrações típicas do polímeros mostradas em uma pequena molécula(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 5

2.4 Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem as transições Tg e Tm (CANEVAROLO, 2010). 6

2.5 Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero, mostrando a faixa de temperatura que ocorre a cristalização. O ponto de inflexão da curva define a temperatura de cristalização (CANEVAROLO, 2010). . . 7

2.6 Exemplificação da cadeia polimérica com fases de aranjo cristalino e amorfo dos polímeros (DISSE, 2015). 7

2.7 Pré-formas de PET amorfo, com zonas esbranquiçadas pela cristalização a frio (BRITO ANA C.; VINHAS; RABELLO, 2012). 8

2.8 Influência da temperatura e da forma de resfriamento na estrutura cristalina do PET (CANEVAROLO, 2010). 8

2.9 Fluido viscoso entre placas, cisalhando pelo movimento de uma das placas (MODLER, 2017). 9

2.10 Relação entre força e deformação em um fluido newtoniano (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 10

2.11 Relação entre força e deformação em um fluido não newtoniano (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 11

2.12 Conformação da cadeia polimérica no estado (A) não perturbado (B) perturbado (CANEVAROLO, 2010). 11

3.1 Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas (Fonte: Norma NBR 13.230:2008 da ABNT) 15

3.2 Plásticos em formato de pellets após serem moídos (DEPOSITPHOTOS, 2018). 15

3.3 Máquina industrial de moagem de plásticos com eixo de facas rotativas (BRASIL, 2019). 16

3.4 Influência no tempo de secagem na perda de umidade do polímero (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014). 17

3.5 Cisão de poliéster formando grupos terminais ácidos e álcoois 20

3.6 Reação dos grupos terminais carboxílicos com os grupos terminais glicol durante a extrusão reativa (AWAJA; PAVEL, 2005). 22

3.7 Estrutura molecular do extensor e ramificador de cadeia PMDA (AWAJA; PAVEL, 2005). 23

3.8 Reação de ramificação entre o PMDA e o PET (AWAJA; PAVEL, 2005). 23

3.9 Influência de aditivo na reciclagem do PET e em suas propriedades (MAKKAM; HARNNARONGCHAI, 2014). 24
3.10 Curvas de fluxo por frequência para PET não tratado (UT), PET tratado com PMDA com concetrações de 25%, 50% e 75% e garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000). 25
3.11 Curva de torque pelo tempo para PET não tratado (UT), PET tratado com PMDA com concetrações de 25%, 50% e 75% e garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000). 25
3.12 Fórmula química do Joncryl ADR 4368 (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012) 26
3.13 Mecanismo de reação do Joncryl ADR 4368 com o PLA (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012) 27
3.14 Propriedades mecânicas do PLA com extensor de cadeia Joncryl ADR 4368 FONTE: (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015) . . . 27

4.1 Etapas de um processo de extrusão comercial (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). . . 29
4.2 Esquema das partes da extrusão (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 30
4.3 Geometrias mais usuais para bocal do funil (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). . . . 30
4.4 Zonas do parafuso extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 31
4.5 Elementos do parafuso extrusor(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 32
4.6 Elementos do parafuso extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 34
4.7 Diagrama representativo do processo de enrolamento do filamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 34
4.8 Esquema da sequência de equipamentos para extrusão de monofilamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 35
4.9 Curva de tensão-deformação (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) 35
4.10 Efeito do empescoçamento do filamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) 35
4.11 Esquema da posição em "S" dos rolos tencionadores (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) 36
4.12 Carretel horizontal (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) 36
4.13 Alimentação na zona de alimentação da extrusora (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 37
4.14 Razão de transporte sólido x atrito entre as paredes do cilindro (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 38
4.15 Mecanismo de derretimento e transporte de derretido (Fonte: Giles et al. (2005)) . . . 39
4.16 Inchaço do filamento recorrente após a saída do bico extrusor cilindro(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 40
4.17 Parâmetros para cálculo do fluxo volumétrico de arrasto (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 42
4.18 Perfil de velocidade do polímero dentro da extrusora (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). 42
4.19 Comparativo entre os valores teóricos e práticos para a produção da extrusora ((TAPIA-PICAZO et al., 2014)) 44
4.20 Comparação de fluxo volumétrico na saída entre dois polímeros (Fonte: Extrusion: The Definitive Guide and Handbook) 45
4.21 Pressão dentro da extrusora ao longo do comprimento do parafuso para uma amostra de PET extrudada nos padrões standard e com uma taxa de variação de fluxo de 10%. 45

5.1 Fluxograma do sistema produtivo (Fonte: Os autores) 49
5.2 Evolução do consumo aparente e indíce de reciclagem de plásticos (Fonte: ABIPLAST). 52
5.3 Empresas recicladoras de plástico no Brasil (Fonte: ABIPLAST). 52
5.4 Empregos gerados pelo ramo da reciclagem de plásticos (Fonte: ABIPLAST). 53
5.5 Interesse por filamento reciclado em Brasília (Fonte: os autores). 54
5.6 Filamentos mais utilizados em Brasília (Fonte: os outores). 54
5.7 Propriedades importantes que devem apresentar os filamentos (Fonte: os autores). . . 55
5.8 Quantidade mensal comprada pelos laboratórios/empresas de prototipagem (Fonte: os autores). 55
5.9 Destinação e quantidade de resíduos de imprssão 3D em Brasília (Fonte: os autores). . 56
5.10 Caixa organizadora com capacidade volumétrica de 20 litros 57
5.11 Estante de aço para estocagem de materiais 57
5.12 Lavadora recomendada (KENNEDY, 2019) 58
5.13 Tituradora Precious Plastic (HAKKENS, 2019) 59
5.14 Caixa de lâminas trituradora (HAKKENS, 2019) 60
5.15 Estufa de 13 litros (VITCHLAB, 2019) 61
5.16 Dessecador de 13L (SOLAB, 2019) 62
5.17 Extrusora (HAKKENS, 2019) 63
5.18 Esquema proposto para enrolamento, tracionamento, medição e bobinamento do filamento (Fonte: os autores). 65
5.19 Polia guia de PLA fabricada por impressão 3D com 200mm de diâmetro e canal de 1,75mm de diâmetro. 65
5.20 Filamento bobinado em carretel para armazenamento (SETHI3D, 2019). 66
5.21 Caixa de armazenamento individual do filamento (SETHI3D, 2019). 66
5.22 Caixa de 70L de armazenagem do filamento. 67
5.23 Layout celular para fabricação de filamento. 72
5.24 Layout do laboratório com a distribuição das máquinas. 72
5.25 Mapa de riscos do laboratório de fabricação de filamentos. 73
5.26 Layout de segurança do laboratório. 73

Lista de Tabelas

1 Comparação entre polímero amorfo e Semicristalino 8

2 Recuperação da umidade do PET pós secagem a uma temperatura de 100 °C (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014). 17

3 Recuperação da umidade do PET pós secagem a uma temperatura de 120 °C (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014). 18

4 Parâmetros moleculares e viscosidade intrinseca para o PET não tratado (UT), para PET tratado com concentrações de 25%,50% e 75% e para garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000). 24

5 Comparativo de extensores de cadeia para o PLA (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012) 26

6 Razão de compressão ideal para polímeros ((GILES; WAGNER; MOUNT, 2005) . . . 32

7 Modificação da seção transversal do bico extrusor (Fonte: Giles et al. (2005)) 41

8 Propriedades dos polímeros 44

9 Classificação dos processoS de produção para manufatura (NEUMANN; SCALICE, 2015) 47

10 Requerimentos mínimos do PET e PLA pós-consumo para reciclagem (INCARNATO et al., 2000; ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; AL-ITRY; LAMMAWAR; MAAZOUZ, 2012), ... 58

11 Aquisição de estimativa de produção mensal. 58

12 Especificações da lavadora 58

13 Especificações técnicas da trituradora 60

14 Tempo de trituração. 60

15 Parâmetros de secagem (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000). 60

16 Especificações técnicas da estufa. 61

17 Especificações técnicas do dessecador. 62

18 Parâmetros de extrusão de polímeros (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000) 62

19 Especificações técnicas da extrusora. 63

20 Parâmetros técnicos do fuso extrusor. 63

21 Parâmetros de utilização do extensor de cadeia 64

22 Especificações para a balança. 67

23 Quantidade de extensor de cadeia utilizado por lote de produção de 13L. 67

24 Capacidade de medida da balança de precisão 67

25 Especificações técnicas do exaustor. 68
26 Custos iniciais de instalação 69
27 Potencial energético para funcionamento do laboratório de fabricação de filamento. . . 69
28 Alimentação elétrica dos equipamentos do laboratório. 72
29 Propriedades finais dos filamentos (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000) 74

Lista de Símbolos e Siglas

a – Parametro adimensional do cálculo da massa polimérica [0.69];

ABS – Acrilonitrila butadieno estireno;

D – Diâmetro do parafuso;

D_a - Diametro do parafuso na zona de alimentação;

D_m - Diametro de parafuso na zona de dosagem;

D_r - Diâmetro de rais;

DMT – Terereftalato de Dimetila;

DPM – Distribuição de Peso Molecular;

EG – Etileno Glicol;

η - Viscosidade;

γ - Taxa de Cisalhamento;

h - Profundidade média do canal;

H – Profundidade do canal;

K – Constante Polimérica $42.5.10^3$ ml/g;

L – Comprimento;

M_i Peso molecular da i-ésima cadeia polimérica;

M_n - Peso Molecular aritmético;

M_v - Massa viscosimétrica média;

M_w - Peso molecular ponderado;

n_i - Números de cadeias poliméricas com o peso molecular

M_i - Massa molar da i-ésima cadeia polimérica;

p – Passo;

PA – Poliamida;

PC – Policarbonato;

PE – Polietileno;

$PEAD$ – Polietileno de alta densidade;

$PEBD$ – Polietileno de baixa densidade;

$PELBD$ – Polietileno de baixa densidade linear;

PET – Polietileno Tereftalato;

ϕ - Taxa de compressão;

PLA - Ácido Polilático;

$PMDA$ – Dianidrido piromelítico;

PP – Polipropileno;

PPA – Ácido Tereftalático;

PS – Poliestireno;

PVA – Acetado de polivinila;

PVC – Policloreto de vinila;

$RPET$ – PET Reciclado;

RSU – Resíduos Sólidos Urbano;

σ - Ângulo de hélice;

SSP – Polimerização em estado sólido;

t_{MR} - Tempo de exposição;

T_c - Temperatura de Cristalização;

t_d - Tempo de secagem;

T_g - Temperatura de Transição Vítrea;

T_m - Temperatura de Fusão;

τ -Tensão Cisalhamento;

$VPET$ – PET Virgem;

W – Canal;

$\%wt$ - Porcentagem em Massa.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

A implantação de uma empresa de reciclagem para a produção de filamento para impressão 3D enquadra-se na tão atual economia circular que ganha cada vez mais espaço dentro do cenário econômico moderno. A economia circular é conceituada como um modelo para os sistemas de produção e consumo de ciclo fechado, onde os resíduos são reutilizados e seus valores ressignificados, assim, gerando novas possibilidades e diminuindo a sobrecarga sobre o meio natural. Diante desse cenário, a impressão 3D aparece como uma ferramenta capaz de transformar o mercado e estabelece conexão com os princípios da economia circular.

A impressão 3D, também conhecida como fabricação aditiva, é o processo pelo qual artefatos são criados a partir da deposição de material, geralmente um polímero, com base em um modelo digital. Essa tecnologia é capaz de alterar a forma de fabricação de peças e utensílios e, aliada à reciclagem, reduz-se possíveis danos de produção ao meio ambiente ocasionados pelo processo.

No caso da impressão 3D ser utilizada para prototipagem, testes e souvenires, o material utilizado deve apresentar características de bom acabamento a despeito de propriedades mecânicas significativas. O fato de a reciclagem consumir menos energia que a produção de resinas virgens, além de possuir apelo ecológico, filamentos reciclados apresentam-se como uma alternativa viável para suprir as necessidades da impressão 3D, em um cenário onde se projeta que em 10 a 15 anos a impressão 3D passe a ser um equipamento comum nas residências.

Este trabalho visa estudar a viabilidade técnica de um núcleo de reciclagem de polímeros para a produção de filamento para impressão 3D, juntamente com o detalhamento do procedimento de reciclagem necessário. Através de uma análise de mercado, será levantada a aceitação de filamentos reciclados pelo mercado consumidor de Brasília, bem como a pesquisa do polímero reciclado mais visado. O maquinário definido para o processo de reciclagem foi sugerido e disponibilizado pela plataforma PreciousPlastic.

A PreciousPlastic é uma comunidade mundial de recicladores que projetaram máquinas mais acessíveis e com desempenho adequado para produção em espaços *maker*, no que tange à potência, produtividade e controle dos parâmetros da reciclagem. Na plataforma é possível encontrar o projeto completo das máquinas e suas especificações, possui também uma área de troca de experiências e comercialização de equipamentos e materiais reciclados.

A elaboração do plano de produção de filamento é baseada em artigos já publicados que obtiveram sucesso no processo de produção de filamento através da reciclagem mecânica por processo de extrusão reativa. A reciclagem provoca queda das propriedades do polímero, o que torna necessário a utilização de extensores de cadeia para obter melhores resultados.

Optou-se pela utilização do PLA e PET para produção de filamento. O PLA, ácido poliláctico, é um filamento biodegradável produzido a partir do amido de milho e é o filamento mais utilizado em Brasília e nos laboratórios da UnB. O PET, poli(tereftalato) de etileno, é uma matéria prima de fácil aquisição, de baixo custo e grande disponibilidade.

Estudos já realizados propuseram a reciclagem do PLA e PET, nos quais se avaliou o efeito de múltiplas extrusões nas propriedades mecânicas dos polímeros e os resultados mostraram a viabilidade

de reutilização desses materiais. Os extensores de cadeia atuam reestruturando as cadeias poliméricas que são quebradas durante o processo de degradação, implicando em aumento na massa molar e melhora nas propriedades mecânicas do polímero (AWAJA; PAVEL, 2005; CANEVAROLO, 2010; CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012; GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Para a realização da viabilidade técnica foi utilizada uma metodologia de Projeto de Fábrica e Layout proposta pro Neumann et al. (2015). Através desse método foi possível elaborar detalhadamente as etapas de fabricação e identificar pontos críticos de análise.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar um estudo para viabilidade técnica para um laboratório de reciclagem, que será capaz de produzir filamentos para impressoras 3D a partir de polímeros reciclados providos de refugos de impressão e coleta seletiva de resíduos.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudar e identificar os atributos técnicos para a produção de filamento reciclado;
2. Realizar análise do mercado para a utilização de filamento reciclado;
3. Definir um método de produção.

1.2 JUSTIFICATIVA

A necessidade imposta pelo aumento da produção industrial e agrícola tem contribuído para o aumento da distância existente entre desenvolvimento e preservação ambiental. De fato, o que é perceptível hoje é o aumento da degradação ambiental e perda da biodiversidade, seja pelo crescimento desenfreado dos centros urbanos, aliado com o consumo massivo de produtos de longos ciclos de decomposição ou provenientes de fontes não renováveis. Deste modo, destaca-se que o desenvolvimento é necessário, porém o meio natural deve ser preservado.

De acordo com Donato et al. (2015), as principais vantagens da reciclagem são: *" a minimização da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis; diminuição da quantidade de resíduos que necessitam de tratamento final, como aterramento ou incineração, prolongando a vida útil dos aterros sanitários; contribuição para a formação de uma consciência ecológica; valorização da limpeza pública; e geração de empregos".*(DONATO; BARBOSA; BARBOSA, 2015).

Calderoni (2003) concluiu que a reciclagem do lixo é economicamente viável e é capaz de proporcionar ganhos de até R$ 1,1 bilhões anuais, tomando como base a cidade de São Paulo, e até R$5,8 bilhões quando considerado o Brasil como um todo.

A maioria dos plásticos produzidos são originários do petróleo, estimasse que 4% do petróleo mundial é utilizado na fabricação de fibras poliméricas (PAOLI, 2008). O polímero, além de sua versatilidade, tem outra excelente qualidade: reciclabilidade intrínseca. Segundo dados do IPEA, a reciclagem de 1 tonelada de material plástico reduz a emissão de 1,53 toneladas de gases do efeito estufa; reduz 1,1 tonelada em média de resíduo plástico disposto em aterro; evita-se o desperdício de 450L de água e gera cerca de 3,16 empregos de catadores que recolhem esse volume por mês.

Segundo Oliveira (2012), os custos ambientais da produção de resina virgem dos polímeros é em torno de $R\$$ 6,56 por tonelada, enquanto que os custos de reciclagem são da ordem de $R\$$ 1,40 por tonelada, assim a reciclagem dos plásticos é capaz de gerar uma economia de energia de até 80%.

Por fim, é possível se perceber os benefícios que a reciclagem pode trazer para a qualidade de vida das sociedades, preservação do meio ambiente e diminuição da utilização dos recursos naturais. Assim, ela assume um papel fundamental dentro do desenvolvimento sustentável. Ao agregar valor ao lixo e permitir a transformação dos resíduos em matérias-primas de baixo custo para outras aplicações dentro da cadeia produtiva, torna-se cada vez mais evidente a necessidade da destinação racional dos resíduos sólidos através da reciclagem.

Com esse trabalho de reciclagem, aliado à inovação proposta pelo mercado de impressão 3D, implica na redução dos custos energéticos na aquisição de matéria-prima, minimização da geração de resíduos no processo produtivo além de aproveitar o grande potencial da reciclagem de PLA e PET.

Analisando a projeção de crescimento anual do mercado de impressão 3D, considerado 24,5% pela IDC (International Data Company) Brasil, revela um pontencial para implementação de uma empresa que fabrique e comercialize filamentos reciclados. Esse projeto irá viabilizar, tanto às empresas quanto a usuários domésticos, a aquisição de matéria prima mais barata para processo de prototipagem. Assim, esse material estará disponível no mercado a preços mais acessíveis e torna-ra a tecnologia de impresão 3D mais inclusiva.

A instalação de um núcleo de reciclagem dentro da Universidade de Brasília tornaria possível iniciar-se trabalhos sobre reutilização e reciclagem de polímeros, e assim encontrar soluções viáveis para a problemática dos resíduos sólidos tanto em Brasília quanto em um cenário nacional.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Esta introdução está, portanto, destinada a apresentação da motivação relacionada a este trabalho, definição dos principais parâmetros e métodos deste projeto e exemplificação da necessidade de se trabalhar com produtos pós-consumo no cenário mundial de hoje. O restante do trabalho está estruturado da seguinte maneira:

- **Capítulo 1 - Introdução:** neste capítulo, apresentam-se o objetivo geral, os específicos e a justificativa para a realização da pesquisa.
- **Capítulo 2 - Polímeros: umva visão geral:** capítulo de revisão bibliográfica, apresenta os conceitos fundamentais sobre polímeros, tais como sua definição, síntese, suas proprieades reológicas assim como parametros relativos a mensuração da qualidade do reciclado.
- **Capítulo 3 - Reciclagem dos Termoplásticos:** capitulo de revisão bibliográfica, enumera-se aqui as etapas envolvidas no processo de reciclagem de polímeros bem como sua relevância no controle de qualidade do produto final. Também será apresentado os mecanismos de degradação do PET e PLA e maneiras de contornar esse problema, além de determinar o aditivo que será utilizado no processo de extrusão.
- **Capítulo 4 - Extrusão Reativa:** útlimo capítulo de revisão bibliográfica, onde será definido o processo de extrusão reativa bem como os parâmetros relevantes no processamento, partes da máquina extrusora e comportamento polimérico durante a extrusão.
- **Capítulo 5 - Proposta de Sistema Produtivo:** esse capítulo apresenta a metodologia utilizada para a estruturação do núcleo de reciclagem, o estudo de viabilidade técnica e todas as etapas de produção do filamento reciclado.
- **Capítulo 6 - Conclusões:** neste capítulo recapitulam-se as metodologias e resultados obtidos ao longo da execução deste trabalho, bem como se propõem trabalhos futuros com base neste.
- **Referências Bibliográficas:** contém as a base teórica consultada durante a execução do projeto e para a formulação do relatório.

CAPITULO 2

POLÍMEROS: UMA VISÃO GERAL

Neste capítulo iremos tratar das principais características dos polímeros de uma forma geral. Ele aborda a forma como os plásticos são sintetizados, a organização das suas cadeias moleculares, temperaturas de transição que permitem mobilidade das cadeias, viscosidade e as influências da massa molar nas características mecânicas do plástico processado.

Polímeros, em geral, são conhecidos pela repetição de uma unidade química, conhecida como mero, que por meio de ligações covalentes forma uma extensa cadeia (CANEVAROLO, 2010). Eles podem ser de origem natural ou sintética com massa molar na ordem de 10^4 a 10^6 gramas. A unidade que se repete, na maioria dos casos, é bem similar ao monômero gerador do polímero, entretando a diferença pode ser grande o suficiente para elas se distinguirem por duas moléculas de água. Cada polímero tem um determinado arranjo atômico que especifica suas propriedades reológicas, resultando em diferentes características de uso e de processamento.

A cadeia polimérica é criada a partir da ligação de moléculas pequenas formando radicais livres ou monômeros. Esses radicais se ligam entre si estabelecendo o equilíbrio químico do polímero como no caso do etileno (Figura 2.1). Embora suas propriedades sejam muito diferentes, todos os polímeros são compostos de longas moléculas que possuem uma espinha dorsal de átomos de carbono ligados entre si. Essas moléculas são ligadas umas as outras por fracas ligações de Van de Waals, pontes de hidrogênio e ligações cruzadas (ASHBY; JONES, 2007).

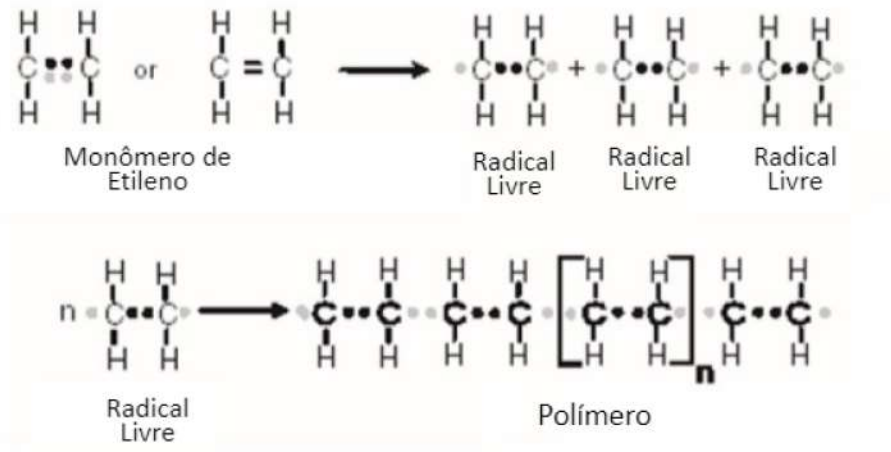


Figura 2.1: Sequência de reações para a formação do polietileno(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

Os polímeros podem ser diferenciados em duas categorias quando submetidos a um aquecimento. A primeira, os termoplásticos que têm possibilidade de serem aquecidos e resfriados várias vezes sem degradação completa da cadeia polimérica. Esse tipo de plástico possui suas macromoléculas lineares que podem ou não conter ligações ramificadas (Figura 2.2). Isso possibilita o seu manuseio

em temperaturas altas para a formação de outras geometrias e componentes, sem que suas ligações sejam quebradas, o que causa a degradação do plástico.

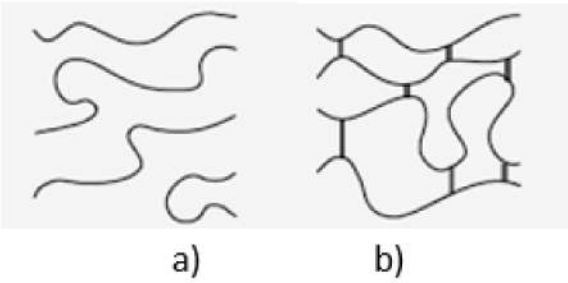


Figura 2.2: Estrutura polimérica. a) Termoplásticos. b) Termofixos.

A outra categoria, polímeros termofixos que se degradam durante o aquecimento, o que impossibilita de serem retrabalhados. A cadeia polimérica desses plásticos é composta por muitas ligações cruzadas que durante o aquecimento são quebradas. As quebras dessas ligações degradam o plástico inviabilizando seu reuso. Por isso, que durante um processo de reciclagem são utilizados na sua grande maioria polímeros termoplásticos.

De um modo geral, os polímeros termoplásticos, que podem ser trabalhados a quente, possuem três temperaturas de transição: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização. O aquecimento desse material proporciona mobilidade para a cadeia polimérica e decorre no rearranjo da estrutura molecular, que são determinantes nas características físicas do material. Assim, Canevarolo (2010) define temperatura de transição vítrea (Tg) como:

> *"Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação"*(CANEVAROLO, 2010, P. 149)

No estado vítreo, polímero com a temperatura abaixo da Tg, a cadeia polimérica se encontra fixa em uma determinada configuração espacial sem rotação das moléculas de carbono. Quando aquecido, a cadeia começa a vibrar devido o aumento da energia o que causa a sua expansão e seu rearanjo.

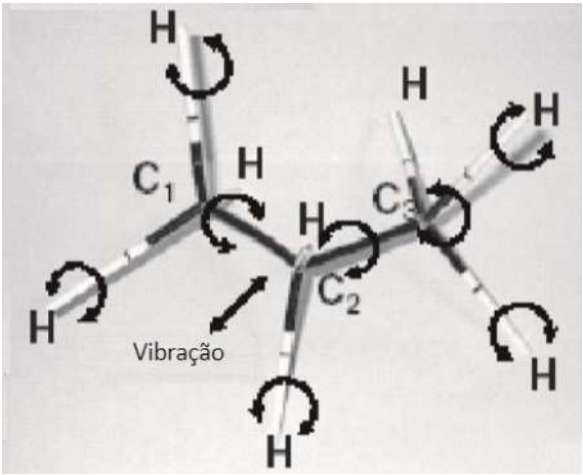


Figura 2.3: Rotações e vibrações típicas do polímeros mostradas em uma pequena molécula(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Essa maior mobilidade das cadeias, causada pelo aumento de energia molecular, pode ser observada quando o material começa a mudar de fase do estado sólido para um estado mais fluido. A

uma temperatura abaixo da Tg o polímero não possui energia para que as cadeias se desloquem entre si. Esse estado é caracterizado por se apresentar inflexível e frágil. O polímero com a temperatura acima da de transição vítrea passa, então, desse estado sólido e quebradiço para um estado borrachoso. Algumas propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão e o índice de refração mudam com a Tg e por isso podem ser usadas para sua determinar o valor dessa temperatura.

Dando continuidade ao aquecimento, o polímero chega na sua temperatura de transição cristalina, Tm, quando os cristalitos se fundem causando o desaparecimento das regiões cristalinas.

> *"Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Essa transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada a polímeros semicristalinos"* (CANEVAROLO, 2010, P.150).

Em determinado momento do aumento da temperatura os cristais presentes se fundem. Nesse nível energético ocorre um aumento localizado e instântaneo do volume (Figura 2.4) que pode ser observado a faixa de transição vítrea. Quando todos os cristais se fundem o polímero estará no estado fundido. *"Assim, quanto maior a fração volumétrica cristalina do polímero mais sua curva se afasta do comportamento do polímero amorfo"* (CANEVALORO, 2010, P.151).

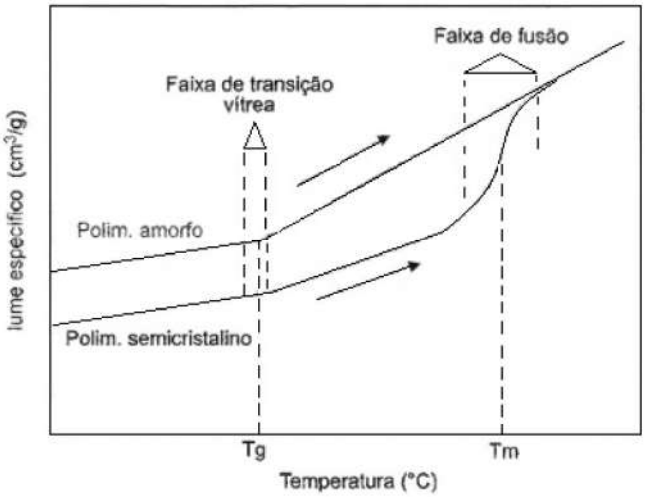


Figura 2.4: Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem as transições Tg e Tm (CANEVAROLO, 2010).

A partir do resfriamento de um polímero semicristalino do seu estado fundido, ou seja, a uma temperatura maior que a Tm, ele atinge uma temperatura baixa o suficiente que permita um número grande de cadeias poliméricas se organizarem de forma homogênea. Essa temperatura é denominada como temperatura de cristalização (Tc), que permite a ordenação das cadeias e formação de uma estrutura cristalina.

A figura 2.5 mostra a variação do volume específico de um polímero semicristalino durante um ciclo de aquecimento e resfriamento, passando pela temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão. É possível observar que o volume específico aumenta conforme o aumento da temperatura e que existe um ponto de inflexão que é caracterizado pela região de temperatura onde ocorre a cristalização do polímero.

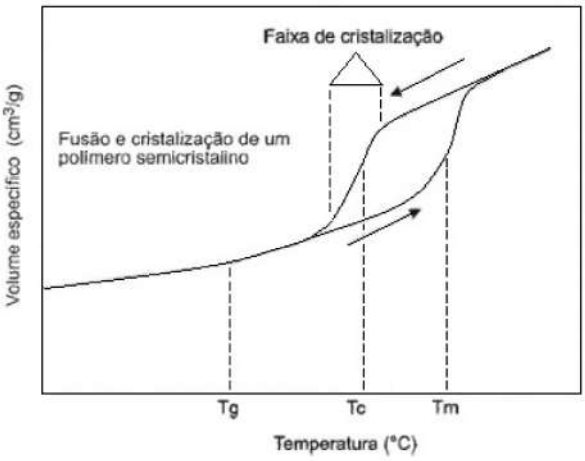


Figura 2.5: Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero, mostrando a faixa de temperatura que ocorre a cristalização. O ponto de inflexão da curva define a temperatura de cristalização (CANEVAROLO, 2010).

A cristalinidade de um polímero tem grande influência em suas características. Um polímero cristalino é geralmente duro, frágil, quebradiço e com maior resistência a absorção de água. Ele possui as cadeias poliméricas organizadas de forma regular (Figura 2.6) o que caracteriza o estado cristalino. Já a fase amorfa é caracterizada por um desordenamento no arranjo das cadeias poliméricas e por serem transparentes. O PET virgem, por exemplo, é conhecido por ter uma baixa taxa de cristalização. Resfriar o PET rapidamente da temperatura de fusão para uma temperatura abaixo da Tg pode produzir um plástico amorfo, e consequentemente transparente (metodologia muito utilizada na fabricação de garrafas PET, Figura 2.7.

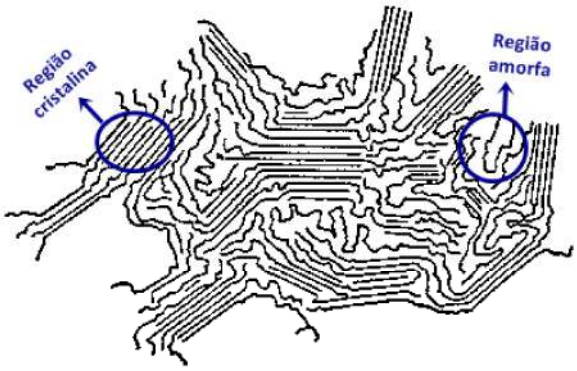


Figura 2.6: Exemplificação da cadeia polimérica com fases de aranjo cristalino e amorfo dos polímeros (DISSE, 2015).

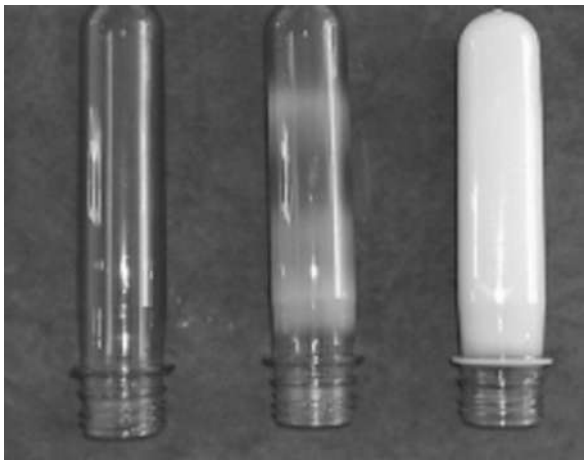


Figura 2.7: Pré-formas de PET amorfo, com zonas esbranquiçadas pela cristalização a frio (BRITO ANA C.; VINHAS; RABELLO, 2012).

Já o PET semicristalino contém tanto regiões amorfas como regiões cristalinas, ele é obtido com o aquecimento do plástico amorfo a uma temperatura acima da Tg, onde a cristalinidade chega a 30%. Outra forma de se obter um polímero semicristalino é com um resfriamento lento da sua Tm até uma temperatura acima da Tg que permita a formação dos cristais no arranjo molecular (Figura 2.8). O quadro 1 resume as principais informações entre os dois estados do polímero.

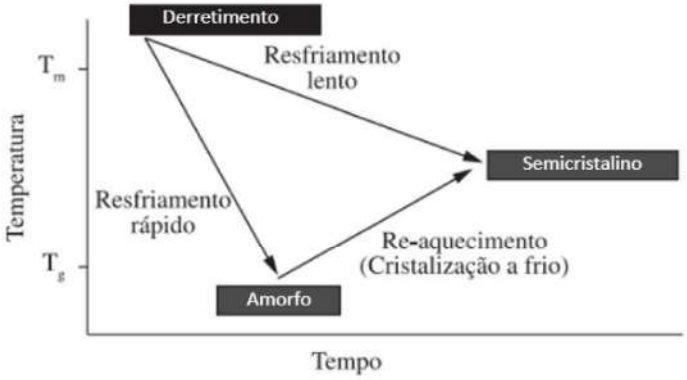


Figura 2.8: Influência da temperatura e da forma de resfriamento na estrutura cristalina do PET (CANEVAROLO, 2010).

Tabela 1: Comparação entre polímero amorfo e Semicristalino

Características	**Amorfo**	**Semicristalino**
Arranjo uniforme das moléculas	Não	Sim
Arranjo desordenado das moléculas	Sim	Sim
Ponto de fusão bem definido	Não	Sim
Transparência	Transparente	Opaco/Translucido
Encolhimento	Baixo	Alto
Resistência química	Ruim	Bom
Dureza	Macio	Duro
Energia para fusão	Baixa	Alta

A manipulação do tempo de aquecimento e da temperatura do polímero durante sua reciclagem pode influenciar nas suas características finais guiando para um arranjo molecular mais cristalino ou amorfo (CANEVAROLO, 2010). Esses arranjos possuem características diferentes e podem atuar nas propriedades finais do plástico tornando apropriado ou não para seu uso.

2.1 REOLOGIA DOS POLÍMEROS

Reologia é a ciência que estuda o comportamento da deformação e do fluxo de uma matéria que está submetida a tensões, diante de específicas condições termodinâmicas dentro de um intervalo de tempo (LENK, 1978). O comportamento dos polímeros no estado fundido é diferente de fluidos normais como a água. Fluidos como a água, por exemplo, que são considerados newtonianos, permanece com sua viscosidade constante sobre ação de tensões cisalhantes a uma dada temperatura. Diferentemente, os polímeros possuem forças elásticas o que faz sua viscosidade, durante a aplicação de forças cisalhantes, ter dependência da taxa de deformação. A reologia, portanto, permite entender o comportamento dos polímeros sobre situações em que está sofrendo tensões cisalhantes, como no processo de extrusão reativa, em que o material é cisalhado, aquecido e transportado até sua saída do parafuso.

Dentre as características reológicas de um polímero se destacam principalmente a elasticidade e a viscosidade. A viscosidade pode ser definida como a resistência que o material tem ao movimento de fluir. O exemplo mais utilizado para definir a viscosidade de um fluido é o comportamento do mesmo sobre duas lâminas com velocidades diferentes (Figura: 2.9) (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

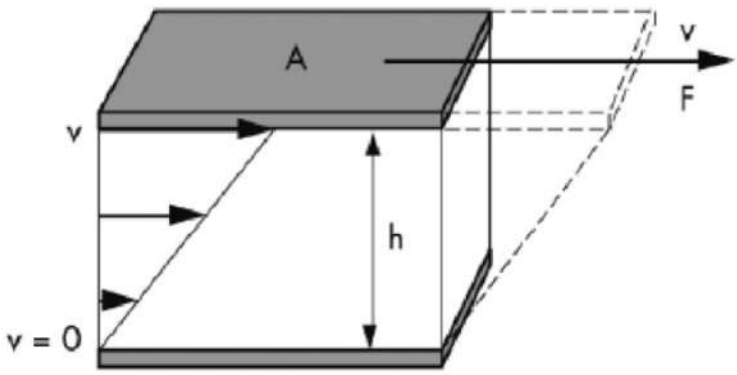


Figura 2.9: Fluido viscoso entre placas, cisalhando pelo movimento de uma das placas (MODLER, 2017).

Considerando um fluido entre duas placas, em que uma está fixa e outra se move com uma velociade constante, conforme a placa superior se move, um gradiente de velocidade é gerado. Esse valor varia de zero, na interface com a placa inferior, até o máximo no contato com a placa superior. (BENNETT; MEYERS, 1982). A força (F) aplicada para a placa se mover caracteriza uma tensão de cisalhamento simples (τ) que o fluido sofre. Assim a força por unidade de área do fluido que está sobre cisalhamento necessária para manter o fluido escoando é expressa segundo a Equação 2.1.

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{2.1}$$

Onde, A é a área do fluido exposta ao cisalhameto. As unidades usuais da tensão de cisalhamento são dadas em N/m^2 ou pascal (Pa). Com isso, podemos definir o significado de taxa de cisalhamento γ que simboliza o deslocamento relativo das partículas ou moléculas do fluido. Também pode ser denominada como intensidade de deformação ou gradiente de velocidade e matematicamente se descreve como:

$$\gamma = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} \tag{2.2}$$

A taxa de cisalhamento γ possui dimensão do inverso do tempo, ou seja, t^{-1} e sua unidade é dada por s^{-1}. Na Equação 2.2 ∂v representa a variação da velocidade entre as moléculas ou camadas do fluido que está sendo cisalhado; ∂y traduz a distância vertical entre cada camada do fluido; $\frac{\partial \gamma}{\partial t}$ é a

variação da deformação em função do tempo. Sabendo que a viscosidade reprensenta a resistência do fluido se mover ao longo das placas ela pode ser descrita matematicamente como:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta \gamma \tag{2.3}$$

Assim, pela Equação 2.3 pode-se perceber que a tensão de cisalhamento τ é proporcional à taxa de cisalhamento γ, em que a constante de proporcionalidade é a viscosidade do fluido η. Sua unidade é dada em Kg/(m.s) ou Pa.s. Dentre as propriedades dos polímeros a viscosidade tem um papel importante na otimização do processo de reciclagem, por isso entender o comportamento do plástico durante seu cisalhamento e aquecimento pode eliminar estabilidades interfaciais que tornariam o produto inviável.

Nos materiais plásticos a viscosidade não é uma constante, eles possuem um comportamento diferente dos demais fluidos. Para os fluidos não newtonianos, caso dos materiais elásticos, a viscosidade não é uma constante e sim uma propriedade que dependente das condições de deformação e da tensão. Em um fluido newtoniano como a água, por exemplo, durante a aplicação de uma força ele sofre uma deformação; quando a força é retirada, o fluido permanece naquela posição até que outra força seja aplicada (Figura 2.10). Quando uma constate de força é removida, a deformação se estabiliza até que seja aplicada outra força, nesse momento o fluido volta a se mover a uma taxa constante que é diretamente proporcional a força aplicada (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

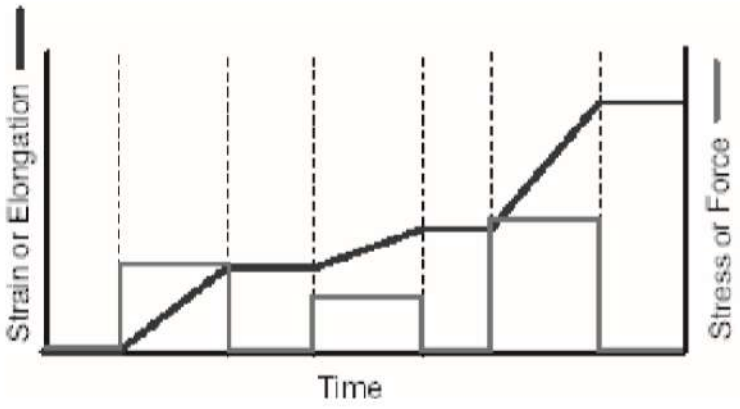


Figura 2.10: Relação entre força e deformação em um fluido newtoniano (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Para materiais elásticos, caso dos fluidos não newtonianos, quando a força é aplicada a deformação ocorre até que a força seja removida, nesse momento o material volta a sua configuração original, considerando que o material não tenha se rompido. Os polímeros no estado derretido não apresentam uma relação direta com o estresse envolvido e a deformação (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). Quando a força é aplica a um plástico derretido a deformação ocorre; o componente viscoso do polímero permanece deformado enquanto o componente elástico força o retorno a seu estado inicial. Durante a aplicação de uma força em um polímero três coisas podem acontecer:

- Fluxo viscoso - o material se deforma enquanto a força é aplicada (Figura 2.10).
- Deformação elástica - o material se deforma com a aplicação da força, mas quando é retirada ele volta ao seu estado original (Figura 2.11).
- Ruptura - o material se deforma dentro do estado elástico até um determinado momento em que se rompe, impedindo de voltar para seu estado original depois da força ser removida.

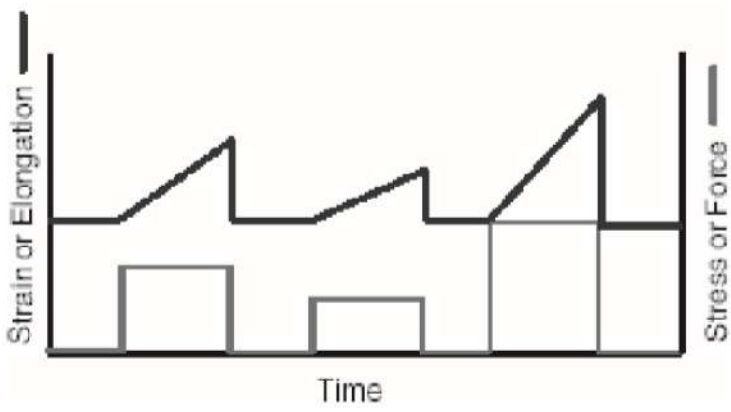


Figura 2.11: Relação entre força e deformação em um fluido não newtoniano (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

A elasticidade dos plásticos está relacionada a sua formação de unidades de repetição de macromoléculas. Elas possuem elevado peso molecular, isso faz com que adquiram uma conformação emaranhada no estado de equilíbrio do polímero, como pode ser visto na figura 2.12. A medida que o material é deformado devido à aplicação de uma tensão, o emaranhamento se organiza na direção do cisalhamento em uma forma mais retilínea e alinhada. Uma vez retirada a tensão, a cadeia busca retornar ao seu estado inicial, de equilíbrio, que é a conformação emaranhada.

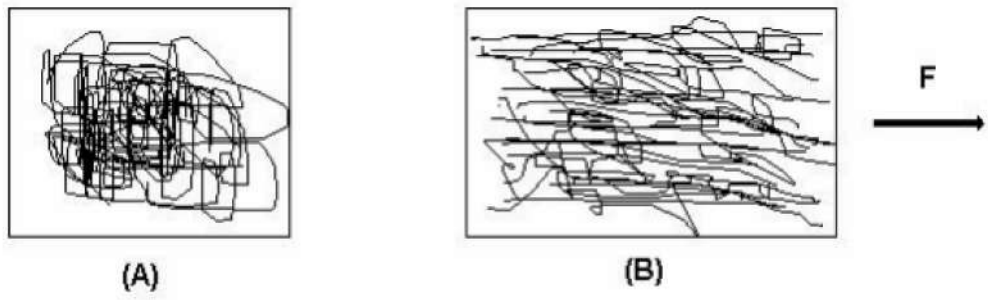


Figura 2.12: Conformação da cadeia polimérica no estado (A) não perturbado (B) perturbado (CANEVAROLO, 2010).

Materiais poliméticos são caracterizados por terem alta massa molar e não apresentarem um único pesso molecular, e sim, uma distribuição de pessos moleculares, que é chamada de DPM, (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O cálculo da massa molar de uma amostra polimérica é estatístico e possui um peso molecular artimético (M_n) e um peso molecular ponderado (M_w). Portanto, o valor do peso molecular médio pode ser calculado, levando em consideração a massa molar de cada molécula e o número delas. As médias das massas são dadas por:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \tag{2.4}$$

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \tag{2.5}$$

$$w_i = n_i M_i \tag{2.6}$$

onde, M_i é o peso molecular da cadeia polimérica i; n_i é o número de cadeias poliméricas com o

peso molecular M_i;

$$DPM = \frac{M_w}{M_n} \tag{2.7}$$

O peso molecular tem influência sobre a distribuição da cadeia e na quantidade de emaranhamentos das moléculas, quanto maior o peso, maior possibilidade de ocorrer emaranhamentos; quanto maior for o valor do DPM, menor a possibilidade de emaranhamentos. (CANEVAROLO, 2010). Esses parâmetros atuam na viscosidade do polímero e consequentemente no evolução das tensões e das deformações durante a aplicação de uma esforço cisalhante.

Para determinação da viscosidade baseada na massa molar, deve-se primeiramente calcular o valor da massa viscosimétrica média M_v. Essa é a massa molar média de uma solução polimérica diluída, que matematicamente pode ser representada pela Equação 2.8:

$$M_v = (\frac{\sum n_i (M_i)^{(1+a)}}{\sum n_i M_i})^{\frac{1}{a}}, \tag{2.8}$$

onde a é uma constante que depende do polímero, do solvente e da temperatura. Assim, a viscosidade é sensível ao peso molecular conforme a Equação de Mark-Houwink-Sakurada 2.9:

$$\eta = k(M_v)^a, \tag{2.9}$$

em que k e a são constantes que dependem do polímero, solvente e temperatura (CANEVAROLO, 2010). Para o PET (polietileno tereftalato) em uma solução com ortoclorofenol como solvente, a uma temperatura de 25 °C os valores das constantes são respectivamente: k = 42,5 x 10^3 (ml/g); a = 0,69.

Portanto, consegue-se perceber que as características mecânicas do polímeros estão diretamente relacionadas a sua massa molar, à temperatura em que está sendo trabalhada, taxa de cisalhamento e a organização da cadeia polimérica. As fórmulas apresentadas nesse capítulo são meramente ilustrativas para entender como as variaçoes de temperatura e taxa de cisalhamento podem causar diferenças nas características dos polímeros quando processados. Durante o processamento, reprocessamento ou reciclagem de um plástico ele é submetido a tensões cisalhantes e a quecimentos para que se conforme mecânicamente em um determinado molde ou forma predefinida por quem o está trabalhando. Com conciência da interferência desses parâmetros nos plásticos, pode-se abrir o tema para o próximo capítulo que aborda sobre a reciclagem.

CAPITULO 3

RECICLAGEM DOS TERMOPLÁSTICOS

A utilização de polímeros não degradáveis a base de petroleo na industria tem pertubado consideravelmente o ecosistema. Cerca de 90% do consumo brasileiro de polímeros está relacionado a cinco tipos de plásticos, PE, PP, PS, PVC e PET, todos a base de petroleo e não degradáveis (SPINACé; PAOLI, 2005). O Brasil caracteriza um índice de crescimento do consumo, por exemplo, do PET de 2.200% nos últimos 10 anos (SPINACé; PAOLI, 2005). Boa parte desse material, mesmo existindo aterros, é descartado no meio ambiente. E mesmo quando levados aos aterros não são devidamente reciclados. Esse mateial quando chega nos aterros é, em sua maioria, incinerado o que aumenta a emissão de dioxido de carbono e, consequentemente, o aquecimento global.

Por causa da considerável utilização dos plásticos as empresas começaram a se importar no seu gerenciamento de gastos com o intuito de reduzir as despesas com polímeros e agregar valor em algo que seria descartado. Com isso, vários métodos de reciclagem foram desenvolvidos na intenção de reutilizar o material no processo de fabrição sem ter grandes perdas nas características do reciclado e evitando grandes desperdícios. As empresas que mais se destacam na reciclagem de resíduos poliméricoas são as de embalagens e automotivas (MANO; MENDES, 1999).

Devido isso, muitas tentativas estão sendo feitas para substituir plásticos a base de petroleo. Recentemente, uma grande atenção foi criada para os polimeros biodegradáveis e biocompatíveis originados de fontes renováveis. Entre esses tipos de plásticos biodegradáveis o poliácido lático (PLA) tem atraido muita atenção por ser um termoplástico, biocompatível e biodegradável, além de possuir boa processabilidade e transparencia após processado.

Todavia, as peças fabricadas a partir de polímeros reciclados tem limitações de aplicação. A maior parte do produto da reciclagem está contaminada de alguma forma. De acordo com a portaria n°987 de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, o plástico reciclado pode apenas ser utilizado em embalagens multicamadas destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas. Desse modo, o polimero reciclado não pode estar em contato direto com a bebida por uma questão de contaminação. Por isso a utilização de embalagens multicamadas quando outro material, em uma camada interna ao do material reciclado, esteja em contato direto com o líquido. Assim o alimento não entra em contato direto com o polímero pós-consumo, pois fica em uma camada intermediária ou externa à que esta em contato direto com a bebida. Logo, os polímeros reciclados têm restrições de utilização, assim sendo, sua maior utilização é com, conforme Spinacé, com: *"fibra têxtil (41%), mantas de não tecido (16%), cordas (15%), resinas insaturadas (10%), embalagens (9%), cerdas de vassouras e escovas (5%) e de outros produtos (4%)"* (SPINACé; PAOLI, 2005).

Os contaminantes na reciclagem do polímero, não só tem importância no âmbito de controle sanitário, mas também influência nas características mecânicas do artefato pós reciclagem. As variáveis que mais afetam a usabilidade dos plásticos reciclados é a quantidade e a natureza dos contaminantes presentes nos flocos deste depois de ser triturado. Muitos pesquisadores reportaram que para atingir um bom produto do polímero reciclado os flocos, ou pellets, devem ter requerimentos mínimos, como de 0,4 mm <D <8 mm (OLABISI; ADEWALE, 2015; SCHEIRS, 1998; PAWLAK ANDRZEJ; PLUTA; PRACELLA, 2000). Com isso, para se obter um melhor resultado das propriedades mecânicas do reciclado é necessário ter uma metodologia de reciclagem bem cuidadosa e precisa.

Na industria a estratégia para reciclar os polímeros é dividida em quatro fases: primária, secundária, terciária e quaternária (FINCH, 1993). As duas primeiras fases são processos de reciclagem mecânica ou física, que se baseia na transformação dos resíduos poliméricos em produtos por métodos convencionais de processamento como extrusão, injeção e termoformagem. A reciclagem primária consiste no reaproveitamento do plástico descartado para produzir peças com características semelhantes à de produtos fabricados por polímero virgem.

A segunda fase também consiste na conversão dos resíduos poliméricos por métodos convencionais de processamento em produtos que, diferentemente da primeira fase, tenham uma exigência menor do que o artigo obtido com polímero virgem. Isso acontece, pois conforme maior a quantidade de reprocessamentos que o polímero passa maior a sua degradação, consequentemente mais difícil de se usar o material em produtos que tenham uma maior grau de exigência estética e de esforço. Um exemplo de utilização é o saco de lixo que é produzido com a segunda fase de reciclagem de polímeros, ele não possui exigência estética e não precisa resistir a uma carga elevada. Outra diferença entre as duas primeiras fases de reciclagem dos polímeros é a origem do polímero que será reciclado. Enquanto que na primária se utiliza polímero pós-industrial na secundária é utilizado o pós-consumo.

Conforme os polímeros passam pelos processos de reciclagem, aquecimento e conformação mecânica, eles degradam e isso dificulta sua pós utilização. Por isso que as duas últimas fases de reciclagem consistem em reciclagem química, terciária, e energética, quaternária. Reciclagem química é um processo tecnológico que tenta, antes da total inviabilidade do polímero, produzir insumos químicos ou combustíveis desse plástico. Quando o material está completamente inviável ele pode ser “reciclado” na última fase desta metodologia, que consiste na recuperação de energia do resíduo por incineração controlada.

A reciclagem proposta neste trabalho consiste nas duas primeiras fases da estratégia de reciclagem dos plásicos, mais precisamente no processo de reciclagem mecânica. Os polímeros que utilizaremos para produção de filamento para impressora 3D serão o PLA e PET, como já justificados, de origem pós-industrial e pós-consumo, que sejam provindos de descarte de prototipagem.

3.1 RECICLAGEM MECÂNICA OU FÍSICA

Antes que o resíduo seja reprocessado mecanicamente, geralmente por extrusão, injeção, termoformagem ou moldagem por compressão, é necessário que alguns preparativos sejam feitos: separação polimérica, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento. Essas etapas antes do processamento e conversão do polímero em um objeto final, são de extrema importância para que o plástico reciclado possua propriedades mecânicas o mais semelhante possível quando comparado com um objeto produzido com plástico virgem.

3.1.1 SEPARAÇÃO POLIMÉRICA

A separação está intrinsecamente ligada aos níveis de impurezas no material polimérico. Spinacé relata que: *"é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% wt"* (SPINACé; PAOLI, 2005). Vidro, papel, metal e até outros polímeros, são macro contaminantes que mesmo em pequenas quantidades podem alterar as propriedades do material reciclado. Ou seja, identificar os polímeros é um passo importante para simplificar a sua separação. Essa etapa pode ser feita com a utilização da simbologia contida nos produtos conforme a norma NBR 13.230 (ABNT 2008) que é apresentada na Figura 3.1. Dependendo da estrutura do centro de reciclagem a ordenação da separação dos materiais pode ser feita de forma manual ou automatizada.

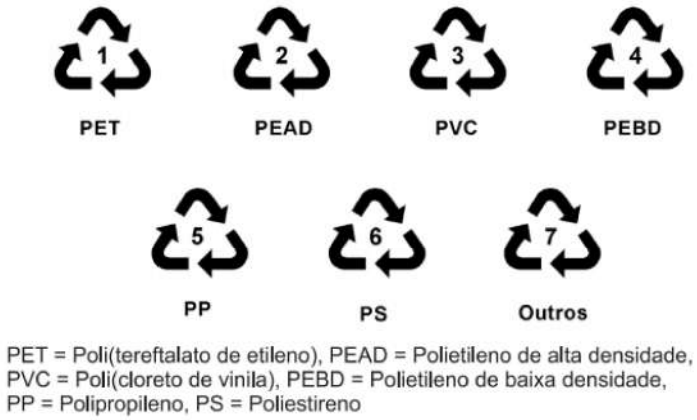


Figura 3.1: Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas (Fonte: Norma NBR 13.230:2008 da ABNT)

De maneira geral as empresas de reciclagem utilizam diferença de densidade para fazer a separação dos polímeros (VILHENA, 1999). Esse método acelera a etapa de separação, entretanto demanda um custo alto para ser implementado, pois é necessário uma estrutura grande o suficiente para emergir os polímeros. Essa etapa tem muita importância no nosso caso de estudo, pois o PET e PLA, na presença de contaminantes como PVC, hidróxido de sódio, detergentes alcalinos, sujeira, ácidos e adesivos se degrada. Alguns processos comuns de degradação que ocorrem em todos nesses plásticos serão melhores esclarecidos no próximo capítulo.

3.1.2 MOAGEM

A próxima etapa depois da separação dos polímeros é o processo de moagem. Os plásticos assim que separados são moídos e peneirados. O tamanho dos grãos triturados devem variar de (Figura 3.2) 1 a 5 mm de diâmetro (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O formato permite uma melhor acomodação do material no equipamento em que será reprocessado, isso garante melhor acabamento da peça, caso o plástico seja injetado. No caso de extrusão permite melhor acomodação do plástico em todo o fuso, isso evita espaços vazios no parafuso e impede que bolhas apareçam no interior do material extrudado.

Figura 3.2: Plásticos em formato de pellets após serem moídos (DEPOSITPHOTOS, 2018).

Na industria são utilizadas máquinas de moagem de eixo com facas rotativas, Figura 3.3. Uma tela de aço é usada para peneirar o plastico e controlar a granulometria dos flocos. Além disso, ela mantém o material no curso das facas o que garante uma melhor homogeneidade nos tamanhos dos flocos, podendo ser trocada por uma de granulometria diferente de acordo com a prioridade do reciclador. Estudos de reciclagem de PET para produção de filamento utilizaram um tamanho de triturado de 0.33 $\pm$0.14 mm (BRANDRUP, 1996).

Figura 3.3: Máquina industrial de moagem de plásticos com eixo de facas rotativas (BRASIL, 2019).

3.1.3 LAVAGEM

Como esclarecido anteriormente, a presença de contaminantes influência as propriedades mecânicas do material reprocessado, não só outros polímeros como também adesivos, sujeira e pó proveniente da moagem. Por causa disso, depois da moagem o polímero deve ser lavado em reservatórios contendo água ou solução de detergente (SPINACé; PAOLI, 2005).

Conforme Spinacé a lavagem com água deve ter um primeiro banho de água quente com uma solução de 2% de hidróxido de sódio (NaOH) e um detergente a 80 °C seguido de um segundo banho de água gelada. O detergente usado no processo de lavagem é um solvente de tetracloreto de etileno. Nas duas formas os reagentes atuam no plástico limpando todos os contaminantes presentes permitindo que não seja propagado a presença de agentes degradantes durante as próximas etapas de reciclagem.

3.1.4 SECAGEM

Alguns polímeros sofrem hidrólise devido a presença de umidade durante o reprocessamento, logo essa etapa é muito importante quando se pretende ter um bom material reciclado. Conforme Spinacé: *"o máximo de umidade residual tolerável para as poliolefinas é cerca de 1% wt e para os poliésteres ou as poliamidas deve ser inferior a 0,02% wt"* (SPINACé; PAOLI, 2005). O efeito de hidrólise causada pela presença de huminade no material é o principal fator degradante durante a extrusão. Portanto, a etapa de secagem é o fundamental processo para reduzir a degradação hidrolítica (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Minimizar a umidade dos flocos de plástico reduz sua degradação e proporciona melhores características no plástico reprocessado. A maior parte das empresas de reciclagem utilizam condições de secagem variando de 140 °C a 170 °C durante 3 a 7 horas (AWAJA; PAVEL, 2005). Contudo, foram encontrados estudos que utilizam condições que variam de 140 °C a 170 °C durante 3 a 7 horas (AWAJA; PAVEL, 2005); 70 °C a 140 °C (TAPIA-PICAZO et al., 2014).

Em contra partida, um grande tempo de exposição a uma temperatura elevda pode causar degradação termo oxidativa, perceptivel pela alteração de cor do plástico. Em outros casos, pode fornecer energia suficiente para que as moléculas do polímero se reorganizem linearmente e cristalizem. A Figura **??** mostra o PET sem alteração (a), cristalizado (b) e degradado termo oxidativamente (c).

Outro fator importante desse processo é o tempo de secagem do polímero. É provado que a perda de umidade é mais acentuada nas 8 primeiras horas, depois ela se torna praticamente constante (Figura 3.4). Um tempo muito grande de secagem acaba não se tornando viável para pequenos centros de reciclagem, pois torna o procedimento mais lento e caro.

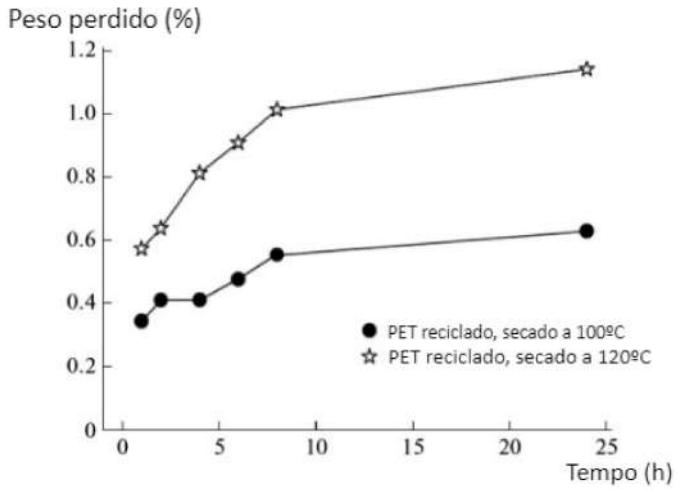


Figura 3.4: Influência no tempo de secagem na perda de umidade do polímero (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Outro parâmetro é que alguns plásticos, como o PET e o PLA, são polímeros higroscópicos, ou seja, apresenta grande capacidade de absorção de água quando exposto a atmosfera. Sua exposição ao ambiente externo após a secagem faz com que ele recupere a umidade perdida durante a secagem. A Tabela 2 é de um estudo de recuperação de umidade do PET feito com temperaturas de secagem de 100 °C e 120 °C variando o tempo do processo de 1 a 24 horas (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014). Foi observado que com uma secagem a 120 °C durante 1 hora foi necessário 40 minutos de exposição para que toda a umidade perdida fosse recuperada. Portanto, o polímero assim que secado não pode ficar muito tempo exposto para evitar o acumulo de moléculas de água e possivelmente uma degradação durante a extrusão.

Tabela 2: Recuperação da umidade do PET pós secagem a uma temperatura de 100 °C (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Peso perdido (%)	0,3443	0,4101	0,4108	0,4758	0,5545	0,6306
Tempo de secagem $t_d(h)$	1	2	4	6	8	24
Tempo de exposição $t_{MR}(s)$	Peso recuperado (%)					
10	0,0691	0,0686	0,2038	0,1366	0,1133	0,0906
20	0,1382	0,2059	0,2728	0,2049	0,1654	0,1813
30	0,2073	0,2059	0,3411	0,2732	0,2587	0,2719
60	0,2073	0,2059	0,3411	0,3415	0,3481	0,3626
90	0,2764	0,2306	0,3411	0,4098	0,4789	0,4986
300	0,3455*	0,2745	0,4093*	0,4098	0,4789	0,4986
600		0,3432		0,4098	0,4886	0,4986
1200		0,3432		0,4098	0,5324	0,5443
1800		0,4118*		0,4781*	0,5574*	0,6334*

Tabela 3: Recuperação da umidade do PET pós secagem a uma temperatura de 120 °C (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Peso perdido (%)	0,5743	0,6395	0,8138	0,9100	1,0140	1,1418
Tempo de secagem $t_d(h)$	1	2	4	6	8	24
Tempo de exposição $t_{MR}(s)$	Peso recuperado (%)					
10	0,1284	0,1755	0,2188	0,2694	0,2785	0,3133
20	0,1925	0,2926	0,4376	0,6483	0,6956	0,7108
30	0,2567	0,3508	0,4923	0,6483	0,7356	0,7552
60	0,3105	0,4096	0,5470	0,6483	0,7747	0,7696
90	0,3209	0,4683	0,5470	0,6483	0,8188	0,8441
300	0,3851	0,4683	0,5470	0,6483	0,8703	0,8885
600	0,4493	0,4683	0,6017	0,7023	0,9178	0,9329
1200	0,4493	0,5266	0,6017	0,7023	0,9224	0,9329
1800	0,4493	0,5814	0,6564	0,7563	0,9641	0,9773
2400	0,5135*	0,6435*	0,7659	0,8104	1,0087	1,0218
3600			0,8206*	0,9184*	1,0145*	1,0662*

Observando a Tabela 3 podemos perceber que as amostras secadas a 120 °C durante 24 h recuperaram 66% da sua umidade em apenas 30 segundos. O que nos mostra que quanto maior o tempo de secagem mais facilidade de recuperar umidade nos primeiros segundos de exposição o polimero vai ter. Outro fator que determinou temperatura de secagem proposta para esse projeto é o aumento substancial no tempo de exposição à atmosfera para que o polímero recupere toda sua umidade entre uma secagem a 100 °C e uma secagem a 120 °C.

3.1.5 PREPARAÇÃO E REPROCESSAMENTO

Posteriormente a secagem, os polímeros são preparados para serem reprocessados. Muitas empresas utilizam aditivos que melhoram as propriedades do plástico reprocessado como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento (SPINACé; PAOLI, 2005). As cargas de reforço não minerais podem ser esferas e fibras de vidro, negro de fumo ou fibras vegetais. A adição desses elementos podem melhorar os atributos mecânicos desses plásticos e torná-los competitivos no mercado com relação aos polímeros virgens. Uma boa ligação interfacial aprimora a mistura dos componentes, promovendo mais estabilidade e enriquecendo as características do compósitos e "blends". Agentes de acoplamento mais utilizados são organosilanos, organotitanatos e polímeros funcionalizados (especialmente funcionalização ácidas)(MITTAL, 2012). Esse agentes são mais oportunos para reciclagem de laminados multicamadas como PE/PA e PE/PET .(SPINACé; PAOLI, 2005).

Spinacé (2005) relata sobre a utilização de determinandos compostos suplementares: *"aditivos à base de alcóxidos de titanatos ou zirconatos têm sido usados em concentrações na ordem de 0,2% wt, visando promover a copolimerização ou a compatibilização in –situ de polímeros, como PELBD (polietileno de baixa densidade linear), policarbonato (PC), PET e PP. Esses aditivos atuaram na promoção de uma melhora nas propriedades mecânicas dos produtos, diminuição da temperatura e dos ciclos de processamento"* (SPINACé; PAOLI, 2005).

Outra forma de melhorar as características mecânicas de um polímero pós-consumo é adicionar pequenas quantidades de material virgem. As poliolefinas por possuem uma estrutura química mais estável do que os poliésteres e as poliamidass, reagem menos, isso acarreta menores degradações no decorrer do processamento. Portanto, nas poliolefinas a adição de quantidades pequenas de polímero virgem conduz a um efeito sinergístico, ou seja, o material virgem adicionado ajuda o que está sendo reprocessado. Já para os outros dois polímeros isso não é uma verdade. Os poliésteres e poliamidas sofrem mais reações e usualmente têm uma maior capacidade de degradar ao longo do reprocessamento. Isto posto, uma mistura de PET pós consumo com PET virgem pode acarretar em uma separação de fases e, como resultado, diminuir as suas propriedades mecânicas (SPINACé; PAOLI, 2005).

Um procedimento também muito utilizado no melhoramento do PLA e PET é o extensor de cadeia. Ele atua no material para aumentar as cadeias poliméricas que foram quebradas devido a degradação. Os extensores de cadeia são utilizados normalmente em um processo de extrusão reativa para diminuir os efeitos de perda de massa molar que acontece na deterioração do plástico. É uma técnica muito atrativa por ser barata e de fácil implementação em um sistema de reciclagem por extrusora. Muitas publicações reportaram sucesso na utilização dos extensores de cadeia no processo de reciclagem do PET e PLA. (ROMãO; SPINACé; PAOLI, 2009; CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012)

Independente do aditivo que seja utilizado no processamento do plástico ele vai sempre sofrer degradação devido a seu aquecimento e conformação mecânica durante a reciclagem. Foi comprovado em trabalhos realizados sobre reciclagem mecânica por extrusão que existe um limite pela quantidade de vezes que o polímero é processado para que as suas propriedades sejam mantidas (MANCINI; BEZERRA; ZANIN, 1998). O PET, depois de três ciclos de processamento se torna duro e quebradiço. Os vários aquecimentos provocam transformações definitivas na cadeia polimérica, de modo consequente às propriedades mecânicas. Para o ABS, após uma sequência de extrusões tem um diminuição na sua deformação até ruptura (**??**). Portanto, quanto mais ciclos de variação térmica, mais restrio é a utilização do polímero comparado ao seu material virgem (SPINACé; PAOLI, 2005).

Após a preparação dos flocos de de plástico se da inicio ao reprocessamento, ou seja, aquecimento e conformação mecânica do polímero separado, triturado, lavado e secado. Geralmente os produtos dessas quatro etapas anteriores não apresenta uma heterogeneidade adequada, por exemplo, os polímeros apresentam uma variedade de cores, por isso que é relevante fazer a homogeneização prévia, caso o reprocessamento seja por injeção ou termoformagem. Empresas geralmente utilizam o processo de extrusão para homogeneizar o plástico antes de processá-lo por injeção ou termoformagem.

Fica claro então, que para que seja realizado um bom processo de reciclagem mecânica do resíduo é necessário ter atenção às etapas descritas. A presença de umidade, outros plásticos e sujeira podem degradar o polímero durante sua etapa de aquecimento e conformação. Assim, nem todo polímero que foi reprocessado poderá ter a mesma utilização que o polímero virgem, apenas se sua qualidade de reciclagem for alta o suficiente para manter as propriedades do resíduo reciclado no mesmo nível que a do material virgem. Portanto, o material, assim que reprocessado pode ser utilizado, dependendo da sua qualidade de reciclagem, para fabricação de vários artefatos inclusive aos do que deram origem ao resíduo.

3.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Até esse ponto do trabalho fica bem claro que deve-se atentar a todas as suas etapas do procedimento de reciclagem para que o produto final tenha uma boa qualidade, principalmente aos fatores que podem causar degradação do plástico. As variáveis mais determinantes que afetam a aptidão do plástico para sua reciclagem são o nível e a quantidade de contaminantes presentes nele (AWAJA; PAVEL, 2005). Os contaminantes nos plásticos são a principal forma de degradação das propriedades físicas e químicas durante seu reprocessamento (GIANNOTTA GIORGIO; PO'; OCCHIELLO ERNESTO; GARBASSI; NICOLAIS, 1994) e minimizar seu montante proporciona melhores qualidades do produto final da reciclagem. Os dois principais meios de desgaste dos poliesteres são descritos a seguir.

3.2.1 DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE

A água atua reduzindo a massa molar do plástico reprocessado devido a uma reação de hidrólise. Uma alteração de íons acontece, em que são liberados na mistura cátions de hidrogênio (H+) ou ânions de hidroxila (OH-). Dessa forma, a cadeia, tanto do PET e PLA, se fragmenta e tem suas ligações completadas com os íons advindos da molécula de água (DEEP, 2017). A hidrolise de poliesteres produz pequenas cadeias com terminais ácidos e alcools como mostrado na Figura 3.5. A quebra da cisão da cadeia resulta em cadeias poliméricas menores e aumenta a concentração de grupos terminais

carboxilicos [COOH], que possuem baixa massa molar são característicos na degradação hidrolitica de ésteres (SIPARSKY; VOORHEES; MIAO, 1998). Para que a hidrólise aconteça completamente é necessário um ambiente com altas pressões e altas temperaturas, caso comum em uma extrusora de polímeros. Portanto, é indicado que a contaminação por umidade esteja inferior a 0,02% para evitar a perda de massa molar do produto final reciclado (SCHEIRS, 1998). A maior quantidade de água presente nos plásticos é devido a sua lavagem (processo de limpeza), que pode ser substancialmente reduzida com uma apropriada metodologia de secagem.

$$-[C(RR')COO-] + H_2O \rightarrow$$
$$-C(RR')COOH + -C(RR')COH$$

Figura 3.5: Cisão de poliéster formando grupos terminais ácidos e álcoois

3.2.2 TERMO-OXIDAÇÃO

Sobre altas temperaturas e com presença de oxigênio pode acontecer a degradação termo-oxidativa, que resulta na formação de grupos cromóforos os quais são autores das variações de cor (ROMãO; SPINACé; PAOLI, 2009). Quando boa propriedades ópticas do PET são exigidas, como embalagens transparentes de bebidas, é necessário se atentar à essa degradação. O PET tem sua cor alterada de amarelo escuro e marrom, conforme o tempo e aquecimento, parecendo visualmente como se tivesse sido "queimado". Para o PLA, a termoxidação pode acontecer a temperaturas baixas (<160 °C) causando quebras randômicas na cadeia polimérica e diminuição na massa molar do polímero (RASSELET et al., 2014). A oxidação afeta as propriedades físicas e mecânicas do polímero, além de dimiuir a temperatura de transição vítrea.

3.3 MECANISMOS DE MELHORAMENTO

Durante o reprocessamento dos polímeros variadas formas de degradação atuam no plástico, resultando no decrescimo da sua massa molar e nas propriedades mecânicas e sísicas do produto final. Dominar essa redução da massa molar é um dos objetivos de muitos pesquisadores (KARAYANNIDIS; PSALIDA, 2000; BIKIARIS; KARAYANNIDIS, 1996; TORRES; ROBIN; BOUTEVIN, 2001). Diferentes métodos e processos que visam restabelecer ou manter a massa molar e/ou a viscosidade do plástico estão sendo documentados nas últimas duas décadas.

O processo de reprocessamento a vácuo é um dos mecanismos utilizados para o melhoramento dos polímeros reciclados. O processo consiste num sistema a vácuo que permitem que todas as substâncias voláteis causadoras da degradação presentes ou produzidas no processo de reciclagem, incluindo vapor de água, sejam removidas constantemente durante o processamento (AWAJA; PAVEL, 2005). EREMA, uma empresa que produz e projeta máquinas de reciclagem de plástico, recentemente implementou em suas máquinas um sistema de vácuo desgaseificante e um intensivo sistema de remoção de umidade para reduzir os mecanismos de degradação. Como resultado foi observado um melhoramento no PET reciclado em comparação aos sistemas convencionais de reciclagem por extrusão (AWAJA; PAVEL, 2005). Entretanto é um método caro que exige maquinário específico não sendo possível para a aplicação em estudo.

A utilização de estabilizadores para reciclagem de polímeros tem a principal função de reduzir o efeito da contaminação por outros plásticos e proporcionar uma estabilidade térmica, muito utilizada no reprocessamento do PET por ser um polímero geralmente contaminado. (AWAJA; PAVEL, 2005) A maioria dos estabilizadores utilizados no PET são a base de metais como o butil-mercaptetos de estanho e o ftaláto de chumbo (FELDMAN, 1990). Entretanto compostos orgânicos, como o fosfato, também atuam como estabilizador que decompõem os grupos de hidroperóxido. Entretanto,

a maior desvantagem na utilização de estabilizantes é um aumento significativo no preço do processo de reciclagem.

A polimerização em estado sólido (SSP) é um processo que ocorre com o aquecimento do polímero entre sua temperatura vítrea, e temperatura de fusão e basea-se no aumento da cadeia polimérica. (PAPASPYRIDES; VOUYIOUKA, 2009). A condensação, que consiste na reação polimérica de dois monômeros que se unem. O fato dessa temperatura ser menor que a temperatura de fusão do plástico faz com que as reações de degradação não afetem muita a cadeia proporcionando um aumento da massa molar do PET reciclado. Durante o processo os subprodutos da degradação são constantemente removidos utlizando-se de vácuo e purga com gás inerte. Entretanto, por esse método basear-se na difusão dos subprodutos do interior para as margens da cadeia, é muiot lento para ser aplicado em uma escala industrial.

Finalmente, tem-se o processo de extensão de cadeia que consiste na adição de um material de baixa massa molar que reage com os grupos terminais para religar as cadeias quebradas devido aos mecanismos de degradação que ocorrem durante o reaproveitamento do polímero. (AWAJA; PAVEL, 2005).

Foi o observado também reações de ligações ramificadas e cruzadas no processo de extensão de cadeia (BIKIARIS; KARAYANNIDIS, 1996; BIKIARIS; KARAYANNIDIS, 1995; AWAJA et al., 2004; AWAJA; DAVER; KOSIOR, 2004). Consequentemente, os extensores de cadeia, quando aplicados no processo de reciclagem, podem melhorar a massa molar do plástico e aumentar a cadeia polimérica e suas ligações. Além de tudo, esse mecanismo de melhoramento é relativvamente fácil, barato de ser aplicado e já apresentou bons resultados, tanto para o PET quanto para o PLA.

Consideranto todos os mecanismos de melhoramento de polímeros em um precesso de reciclagem apresentados, foi decido pela utilização de extensores de cadeia. Sua aplicação no processo de reciclagem para produção de filamento será mais simples, por não precisar de uma extrutura especial para sua aplicação, podendo ser utilizado diretamente na última etapa de reciclagem, a extrusão. Ademais, esse aditivo é de fácil acesso no mercado o que trará um menor custo envolvido. Mais sobre ele será tratado no próximo capítulo.

3.4 PROCESSO DE EXTENSÃO DE CADEIA

Os extensores de cadeia atuam no melhoramento do polímero durante a extrusão, caracterizando um método que se chama extrusão reativa. Isso significa que durante a etapa de extrusão do plástico ele está submetido a altas temperaturas e pressões com presença de um composto reagente, assim nessas condições os extensores reagem com à cadeia polimérica melhorando sua massa molar e, consequentementem suas propriedades mecânicas e físicas.

Essa técnica se tornou atrativa para estudo, pois é barata e de fácil aplicação em um sistema convencional de extrusão. Existem vários artigos que relatam sucesso no uso dessa ferramenta no melhoramento do PET e PLA reciclado (INATA; MATSUMURA, 1985; CARDI; PO RICCARDO; GIANNOTTA; MESSINA, 1993; INATA; MATSUMURA, 1987a; AWAJA et al., 2004; AWAJA; DAVER; KOSIOR, 2004; INATA; MATSUMURA, 1987b). O principal aspecto dos extensores de cadeia é sua capacidade de se ligar aos grupos terminais causadores da degradação polimérica: hidroxila e carboxila.

3.4.1 EFEITO DOS GRUPOS TERMINAIS

A massa molar diminui com o aumento dos grupos terminais carboxílicos devido a degradação térmica (JAPON et al., 2000; SCLAVONS; CARLIER; LEGRAS, 1999). Além disso, perceberam (BIKIARIS DIMITRIS N.; KARAYANNIDIS, 1999) que a presença ddos grupos carboxpilicos são responsaveis por aumentar a oxidação do polímero. Portanto, a redução desses grupos não só aumentariam a estabilidade oxidativa do polímero como também melhoraria sua massa molar.

No decorrer da extrusão reativa com extensor de cadeia os grupos terminais carboxílicos são consumidos por uma reação de esterificação (AWAJA; PAVEL, 2005). Eles reagem com os grupos

terminais glicol liberando uma molécula de água como mostrado na Figura 3.6. Isso permite um aumento da massa molar, já que as reações aumentam a linearidade da cadeia polimérica. O único propósito do extensor de cadeia é permitir um acoplamento linear da cadeia. Entretanto, ligações cruzadas ou ramificadas são inevitáveis e tem que ser minimizadas (AWAJA; PAVEL, 2005).

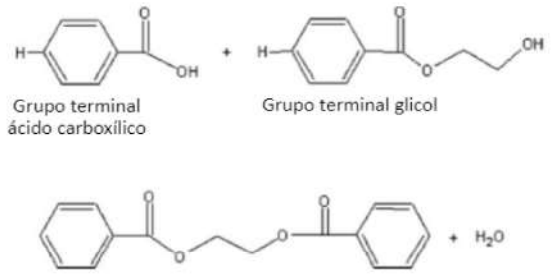


Figura 3.6: Reação dos grupos terminais carboxílicos com os grupos terminais glicol durante a extrusão reativa (AWAJA; PAVEL, 2005).

As reações de ligação cruzada acontecem no processo de reciclagem do ao longo a sua fusão (FRIED, 2014; ASSADI; COLIN; VERDU, 2004). Ela começa com a formação de radicais de peróxido; hidroperóxidos instáveis e radicais livres que são produzidos pela liberação de uma molécula de hidrogênio da cadeia polimérica. Dois radicais, portanto, se combinam formando a ligação cruzada e aumentando a massa molar do polpimero. Essa ligação melhora a estabilidade térmica (INATA; MORINAGA; MATSUMURA, 1988), entretanto, no processo de extrusão reativa com extensor de cadeia ela deve ser evitada. Uma grande quantidade de ligações cruzadas conduz o polímero a um estado de "gel" que tem influências negativas nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica

Com a análise do comportamento do polímero no processo de extrsuão é possível partir para a determinação de extensores de cadeia que proporcionarão resultados satisfatórios com cada polímero. Através de análise da bibliografia disponivel, percebeu-se que o PMDA (dianidrido piromelítico) apresentou os melhores resultados quando utilizado com O PET, equanto que o Joncryl ADR 4368 é a melhor opção para ser utilizado com o PLA.

3.4.2 DIANIDRIDO PIROMELÍTICO - PMDA

Vários compostos químicos são relatados na bibliografia como extensores que foram usados no processo de melhoramento do PET. Eles são classificados conforme o grupo terminal do poliéster no qual atua. Os carboxílicos, são extensores de cadeia que reagem com os grupos terminais carboxílicos. Eles são efetivos para o alongamento da cadeia polimérica e redução, no geral, do teor de carboxila, o que proporciona uma alta estabilidade hidrolítica e térmica. Isso, por sua vez, mantém a massa molar durante o processo de fusão constante (INATA; MATSUMURA, 1987b). Já os extensores que reagem com os grupos terminais hidroxila, os hidroxílicos, são mais eficientes em PET com baixa massa molar produzidos por policondensação, pois nesse processo o grupo hidroxila predomina sobre os terminais carboxílicos (AWAJA; PAVEL, 2005).

O extensor de cadeia que iremos usar no melhoramento do PET reciclado para fabricação de filamento será um do tipo hidroxílico utilizado para PET com massa molar baixa, o dianidrito piromilítico (PMDA), que tem sua estrutura química apresentada na Figura 3.7. Esse componente foi utilizado em várias pesquisas e teve bons resultados na extensão das cadeias e nas suas ramificações (KHEMANI, 1997; AWAJA; DAVER; KOSIOR, 2004; INCARNATO et al., 2000; XANTHOS M.; WAN, 2004; QUINTANS J.; XANTHOS, 2000). Ele é termicamente estável, não gera produtos secundários na reação com o PET, é tetra funcional, comercialmente acessível e econômico. Quando utilizado em porcentagens de 0,2 - 0,3 wt% com PET virgem proporciona um aumento significante na força de fusão.

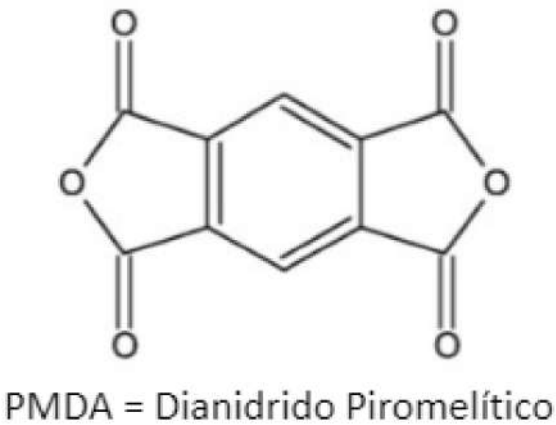


Figura 3.7: Estrutura molecular do extensor e ramificador de cadeia PMDA (AWAJA; PAVEL, 2005).

O mecanismo de reação do PMDA com o PET consiste na reação direta dele com os grupos terminais hidroxila, isso resulta em uma transferência do grupo glicol e em reações de transesterificação (KHEMANI, 1997). É proposto a ocorrência de ligações ramificadas (Figura 3.8) quando dois grupo carboxílicos se formam como consequência de um acoplamento linear das moléculas de PMDA com os grupos terminais hidroxílicos do Pet al.ém disso o efeito do extensor de cadeia no melhoramento do plástico pode se desenvolver melhor ao ponto de todos os grupos funcionais do PMDA, os quatro grupos, reagirem resultando em ligações ramificadas ou cruzadas. É mencioando (CARR PAUL L.; DAVIES, 1996) que blends de poliésteres sofrem reações de transesterificação durante o derretimento provocando ligações ramificadas e cruzadas.

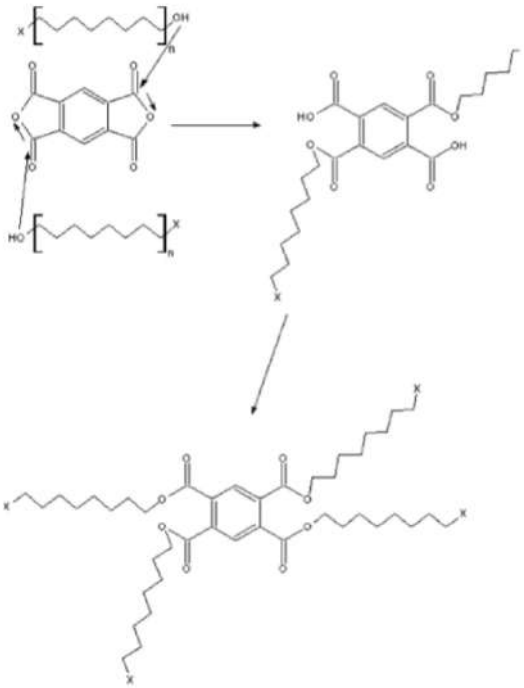


Figura 3.8: Reação de ramificação entre o PMDA e o PET (AWAJA; PAVEL, 2005).

A quantidade teórica de extensor de cadeia requerida para o melhoramento do PET é calculada de acordo com a reação estequiométrica do extensor e das condições ideais de reação (AWAJA; PAVEL, 2005). Estudos mostram que a resistência a tensão e a elongação do polímero reciclado tende a aumentar com o aumento da concentração do extensor de cadeia de 0,0%wt a 0,6%wt (Figura 3.9). Entretanto, quando essa concentração passa de 0,9%wt a resistência a tensão e a elongação do plástico reciclado começam a diminuir (MAKKAM; HARNNARONGCHAI, 2014). O aumento da resistência

e alongamento se deve a recombinação das cadeias quebradas do PET reciclado, mas sua diminuição devido a maiores concentrações está provavelmente ligada a mudanças no grau de cristalinidade do polímero.

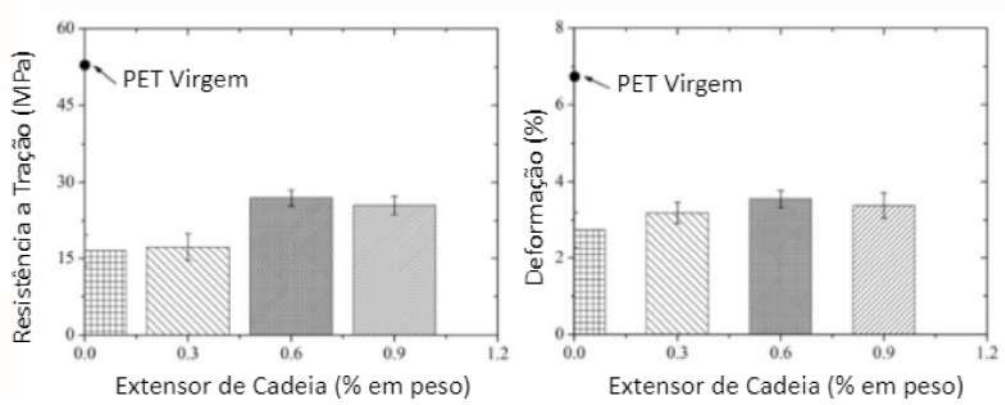


Figura 3.9: Influência de aditivo na reciclagem do PET e em suas propriedades (MAKKAM; HARNNARONGCHAI, 2014).

Em alguns estudos o tempo de reação também foi considerado importante para os resultados da extensão de cadeia. Dependendo do extensor de cadeia o tempo pode ser determinante para que ocorra somente ligações curtas ou, em um maior tempo de reação (maior que 10 min), se desenvolva ligações ramificadas e cruzadas (INATA; MATSUMURA, 1987b). Diversas variáveis presentes no processo de extensão de cadeia por um sistema de extrusão como taxa de cisalhamento, tempo de reação e a concentração do extensor foram investigadas. Foi descoberto que um curto tempo de reação e a retirada da umidade presente possibilita uma efetividade maior do extensor de cadeia e restringe degradações. (AWAJA; PAVEL, 2005; HARALABAKOPOULOS; TSIOURVAS; PALEOS, 1999).

Como comparação, outros estudos utilizando o dianedrito piromelítico (PMDA) como extensor de cadeia comprovaram que sua utilização na extrusão reativa do PET reciclado melhoram suas propriedades mecânicas. Em um deles (INCARNATO et al., 2000), utilizou-se diferentes concentrações de PMDA no melhoramento de restos de PET industrial com baixa massa molar. Foi observado que mesmo com a menor concentração de aditivo utilizada no estudo (25% mm) houve um aprimoramento na massa molar do polímero (Tabela 4). Aumentando a concentração acima de 50% para 75% o crecimento da massa molar é mais contido. Entretanto em concentrações acima de 75% o polímero foi encontrado em estado "gélico"dentro da extrusora o que caracteriza a grande quantidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica.

Tabela 4: Parâmetros moleculares e viscosidade intrinseca para o PET não tratado (UT), para PET tratado com concentrações de 25%,50% e 75% e para garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000).

Amostra de PET	**Mw**	**Mn**	**Mw/Mn**	**Viscosidade (dl/g)**
PET não trabalhado (UT)	38 384	18 649	2.08	0,49
PET com 0.25% de PMDA (T25)	52 503	20 805	2.52	0,59
PET com 0.50% de PMDA (T50)	65 802	23 303	2.82	0,67
PET com 0.75% de PMDA (T75)	66 653	22 365	2.98	0,77
PET de garradas (BG)	67 891	38 504	1,76	-

Consequentemente com o aumento da massa molar as propriedades reologicas do plástico também foram melhoradas. Como pode ser visto na Figura 3.10 um aumento consideravel na viscosidade das amostras tratadas com PMDA comparada com a amostra sem tratamento. O polímero, então, tem um ganho considerável quando reprocessado com a utilização de um extensor de cadeia. Esse ganho também fica evidente quando é avaliado o torque nessesário para a extrusão do material (Figura 3.11).

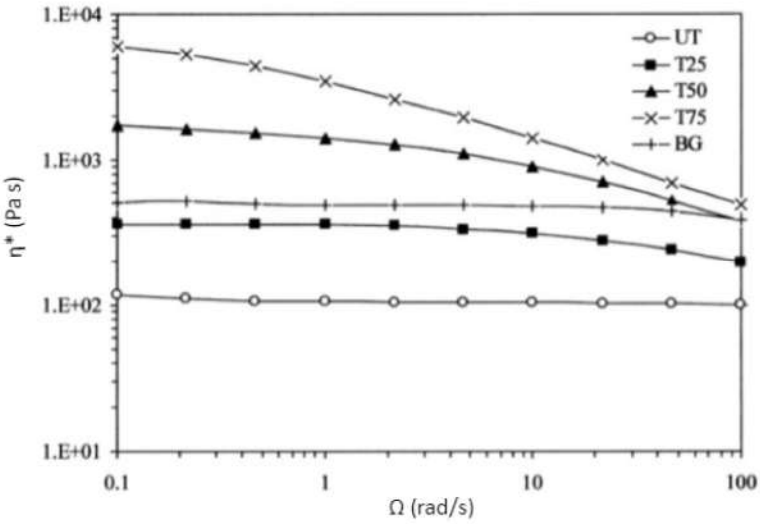


Figura 3.10: Curvas de fluxo por frequência para PET não tratado (UT), PET tratado com PMDA com concetrações de 25%, 50% e 75% e garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000).

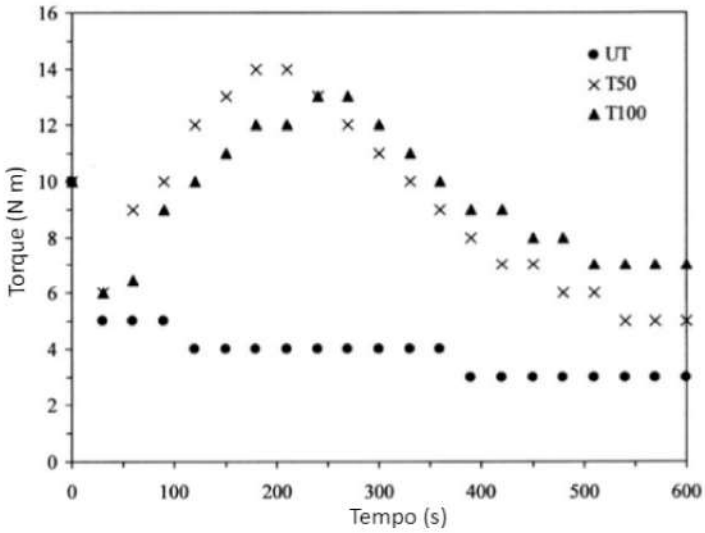


Figura 3.11: Curva de torque pelo tempo para PET não tratado (UT), PET tratado com PMDA com concetrações de 25%, 50% e 75% e garrafas de PET (BG) (INCARNATO et al., 2000).

Como esperado o PET não tratado com extensor de cadeia demonstra um contínuo decrescimento nos valores do torque, por causa da ocorrencia da degradação termica durante o reprocessamento. Em contrapartida as amostras com 50% e 100% de PMDA mostram picos na curva do torque como consequencia do efeito do extensor de cadeia (INCARNATO et al., 2000). O torque aumenta até determinada ponto e decresce como resultado da prevalência da degradação termomecânica comparada a reação de polimero adição.

3.4.3 JONCRYL ADR 4368

Assim como o PET, o PLA sofre o processo de degradação hidrolítica, onde os grupos ésteres do PLA são quebrados, formando grupos terminais carboxílitcos que atuam como autocatalizadores na degradação hidrolítica.

O grau de cristalinidade do PLA impacta diretamente em sua degradação, uma vez que a clivagem dos grupos ésteres ocorem apenas nas regiões amorfas e resultam no aumento do grau de cristalinidade do PLA. Foi demonstrado que a degradação se torna um processo em larga escala acima da temperatura

de transição vítrea, Tg, a temperaturas abaixo a degradação está restrita apenas a superfície do polímero (SIMMONS; KONTOPOULOU, 2018).

Lanzotti et al. (2018) demonstrou que a reciclagem do PLA é viável para produção de filamento para a ser utilizado no processo de impressão 3D. Comparando as propriedades mecânicas de peças impressas com PLA virgem e PLA reciclado, percebeu-se que o primeiro ciclo de reciclagem provocada a queda de apenas 10,3% da resistência última à tração.

Outro estudo realizado por Anderon (2017) analisou os módulos de resistência a tração de corpos de prova impressos de acordo com a ASTM D638-14. Os resultados revelaram que para PLA virgem o valor encontrado foi de 40,43 MPa, enquanto que para o PLA reciclado, sem a adição de extensores de cadeia, atingiu o valor de 35,85 MPa, revelando assim pouca queda nas propriedades mecânicas do PLA, que se revela como um polímero com grande potencial para reciclagem (ANDERSON, 2017).

Diversos componentes são utilizados no melhoramento das cadeias poliméricas do PLA. Um estudo comparativo foi analisado com três extensores de cadeia com o intuito de avaliar o melhoramento da massa molar do PLA. Um resumo desse estudo é apresentado na Tabela 5. O extensor de cadeia proposto para ser utilizado no procecsso de melhoramento do PLA é o Joncryl ADR 4368, um copolímero acrílico modificado com funções epoxy, a fórmula molecular desse extensor de cadeia é apresentado na Figura 3.12. Esse extensor de cadeia é utilizado para reverter as degradações do PLA, resultados mostram que uma estabilidade viscoelástica pode ser obtida com a adição de 1 wt% desse extensor

Tabela 5: Comparativo de extensores de cadeia para o PLA (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012)

	Mv [kg/mol]	VI (dL/g)
PLA PURO	101 ±15	1,81 + 0,18
PLA PROCESSADO	92 ±14	1,69 + 0,17
PLA-2 wt% PCDI	104 ±16	1,85 + 0,19
PLA-0,35 wt% TNPP	106 ±16	1,89 + 0,19
PLA-1 wt% Joncryl	180 ±27	2,83 + 0,28

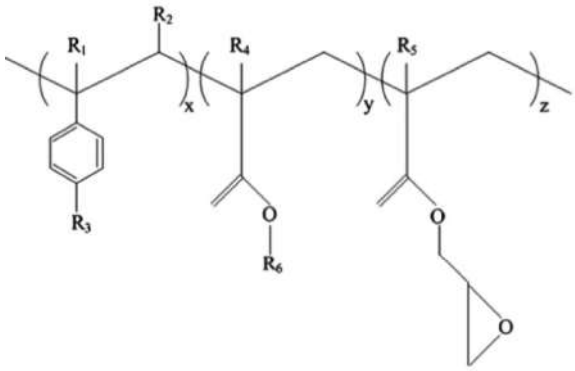


Figura 3.12: Fórmula química do Joncryl ADR 4368 (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012)

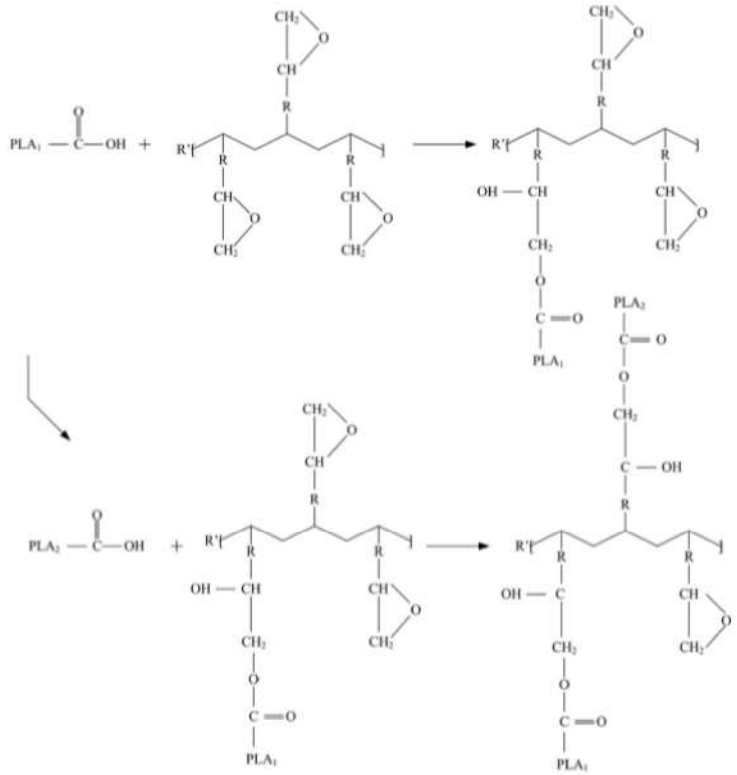


Figura 3.13: Mecanismo de reação do Joncryl ADR 4368 com o PLA (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012)

Estudos realizados por Arruda et al. (2015) revelou ótimos resultados através da utilização do extensor de cadeia Joncryl ADR 4368 na melhora da resistência última a tração e do Módulo e Elasticidade com concentrações que variam entre 0,3%wt e 0,6%wt, como pode ser observado na Figura 3.14 .

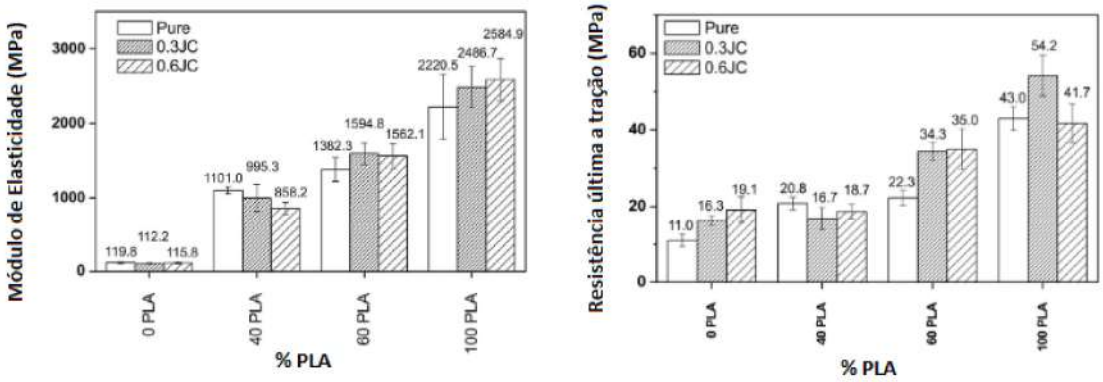


Figura 3.14: Propriedades mecânicas do PLA com extensor de cadeia Joncryl ADR 4368 FONTE: (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015)

O estudo foi realizado analisando a influência do extensor de cadeia Joncryl D4368 em misturas de PLA com PBAT. As amostras contendo apenas PLA e Joncryl apresentou melhores resultados quando comparadas com as misturas com PBAT, revelando ainda melhores valores quando também comparadas com resistências de filamentos comercias de PLA virgem (49,5 MPa, Ultimaker). Assim comprovasse a eficiência na utilização do extensor de cadeia para a produção de filamento de PLA reciclado.

3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO 3

Conforme visto, para uma boa otimização na reciclagem tanto do PET quanto do PLA deve-se atentar a cada etapa da reciclagem. As maiores causas de degradação desse polímero estão relacionadas a presença de contaminantes, umidade, umidade ou cisalhamento à quente. Remover ao máximo essas váriaveis irá permitir ao filamento melhores características mecânicas.

Contudo, mesmo tendo um ótimo processo para a retirada desses contaminante o material ainda estará sujeito a degradação. Para evitar uma inviabilidade, devido ao decorrimento das deteorizações, é proposto, no processo de extrusão reativa, a utilização de extensores de cadeia. O extensor permitirá unir as partes da cadeia polimérica que foram rompidas durante os desgastes proporcionando ao polímero melhores propriedades mecânicas.

CAPITULO 4

EXTRUSÃO REATIVA

Esse capítulo será apresentado o processo de extrusão reativa e como ele ocorre, assim como as máquinas que estarão envolvidas no processo. Será apresentado os equipamentos relacionados com como os parâmetros necessários para a obtenção do produto extrudido com a qualidade necessária.

4.1 O PROCESSO DE EXTRUSÃO

A extrusão de materiais poliméricos para produzir produtos finais para indústria ou consumo consiste de um processo integrado, sendo composto pela preparação do polímeo, extrusão, e por final, resfriamento, tracionamento e enrolamento do produto extrudido (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). A Fig4.1 apresenta um esquemático básico das etapas envolvidas no processo de extrusão industrial. Apresenta-se como um processo seguro e econômico quando comparado a outros métodos de processamento de plástico. A extrusão também apresenta bom desempenho ambiental quando comparada a processos equipados com reatores e tanques de agitação (FRANKLAND, 2015).

A extrusão reativa utiliza-se de uma extrusora com reator contínuo dentro do qual será realizada a mistura e derretimento do material. O polímero, ao mesmo tempo que é derretido, é transpostado e comprimido por um parafuso cônico extrusor, forçando-o a sair por uma abertura que determinará a geometria do produto final.

É dentro da extrusora onde o polímero irá reagir com os aditivos selecionados. Para tanto, uma geometria de parafuso, perfis de temperatura, tempo de permanência do polímero dentro da máquina e compatibilidade dos componentes são faores importantes que devem ser analisados no processo (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

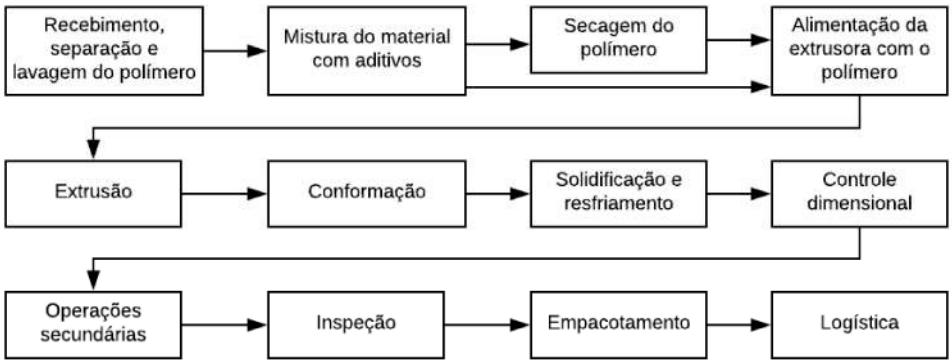


Figura 4.1: Etapas de um processo de extrusão comercial (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

4.2 PARTES DA EXTRUSORA

Um extrusora convencional pode ser divida em 6 partes principais: motor, funil. cilindro, parafuso, aquecedores e bico extrusor, como pode ser obsrvado na Fig4.2 e mais detalhes serão apresentados adiante.

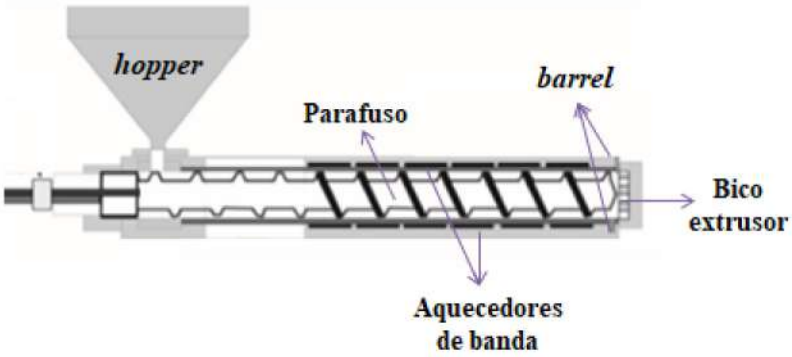


Figura 4.2: Esquema das partes da extrusão (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

4.2.1 FUNIL

O funil é componente do sistema de alimentação da máquina e é conectado ao cilindro por uma abertura, no qual se deposita o material em estado sólido para ser extrudido. A temperatura do funil não pode ser elevada, de modo a evitar o derretimento prematuro do polímero levando a problemas de entupimento, geralmente a temperatura deve ser um pouco abaixo da temperatura de derretimento do polímero (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Segundo Giles et al. (2005), a geometria do funil deve possibilitar o livre fluxo do material com o mínimo de restrição possível, por isso cantos vivos internos devem ser eliminados. O desenho padrão do bocal para se utilizar com geometrias de triturado do tipo *pellets* ou pó é mostrado na Figura 4.3A. Geometrias como a (B) e (C) nesta mesma figura, não são recomendadas pois podem provocar um desvio do triturado e uma possível deflexão do parafuso. Essas geometrias são recomendadas em extrusoras que se alimetam de produtos semi-derretidos.

Figura 4.3: Geometrias mais usuais para bocal do funil (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Basicamente, segundo Giles et al. (2005), existem dois tipos de acabamento na seção de alimentação: liso ou com ranhuras. Com a utilização de um bocal liso, o transporte do material é altamente dependente da fricção das partículas do polímero contra a parede do cilindro. Segundo Frabkland (2015) dependendo do polímero e das tamperaturas, a eficiência da alimentação é tipicamente de 15% a 20% devido ao deslizamento das partículas na parede da zona de alimentação. Esse tipo de bocal também é afetado diretamente pelo fluxo reverso devido a rotação do parafuso (os fluxos envolvidos no processo serão descritos na parte de Comportamento Polimérico dentro da extrusora), podendo levar a um aumento da temperatura de derretimento dado que o material recircula dentro da máquina.

O segundo tipo de acabamento apresenta ranhuras geralmente usinadas na parede da zona de alimentação. Esse tipo de geometria resiste à rotação das partículas sólidas do polímero contra a

parede do cilindro, podendo levar ao aumento da eficiência do transporte de matéria, contudo podem ser alcançadas altos valores de pressão logo no início do processo, levando a um aumento considerado da temperatura local que inicia um derretimento prematuro do polímero. Nesses casos deve-se utiliar um sistema de resfriamento da zona de alimentação (FRANKLAND, 2015).

4.2.2 PARAFUSO, CILINDRO e AQUECEDORES DE BANDA

O parafuso transporta o material para a frente, contribuindo para o aquecimento e amolecimento, homogeneizando e misturando o fundido, e entregando o material fundido ao bico extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O cilindro e os aquecedores ajudam a aquecer e fundir o polímero, controlando a temperatura nas diferentes zonas, evitando o sobreaquecimento e a degradação do material. O parafuso, em combinação com o cilindro, alimenta o bico extrusor, aumentando a pressão nesse componente.

O fuso extrusor geralmente apresenta três diferentes seções, como mostrado na Fig4.4. A seção de alimentação apresenta maiores profundidade de hélice para transportar o polímero sólido triturado para longe da garganta do funil. Na zona de compressão, a profundidade das hélices diminui gradativamente a medida que o polímero vai fundindo e ao mesmo tempo é comprimido. A zona final, também chamada de zona de dosagem, apresenta as menores profundidades de hélice. A nomeclatura de partes importantes do parafuso são descritas abaixo e explicitadas na Fig4.5.

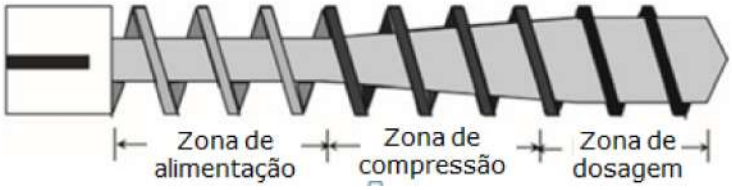


Figura 4.4: Zonas do parafuso extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

- Profundidade do canal (H): Distância entre o topo e a raiz de uma hélice;
- Canal (W): Spaço entre duas hélices;
- Passo (p): distância entre duas hélices consecutivas;
- Ângulo de hélice (ϕ): Ângulo de inclinação da hélice em referência ao plano vertical;
- Diâmetro Nominal do parafuso (D): distância entre os topos das hélices;
- Diânmetro de raiz (d_r): distância entre o vale de duas hélices;
- Comprimento (L): Distância do funil até o bico extrusor;
- Razão $\frac{L}{D}$: Comprimento dividido pelo diâmetro;
- Taxa de compressão (ϕ): Razão entre a profundidade dos canais na zona de alimentação e na zona de medição.

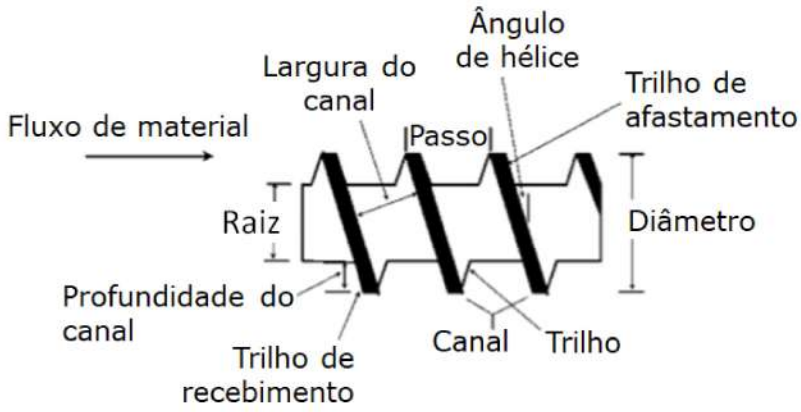


Figura 4.5: Elementos do parafuso extrusor(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

A profundidade do canal do parafuso nas diferentes zonas são importantes para a eficiência do processo. realizando uma análise qualitativa, de acrodo com Giles et al. (2005), é possível observar que se a profundidade for muito grande e não for suficientemente longo, especialmente com roscas de grande diâmetro, pode haver falhas na alimentação e queda de produção, pode haver também a distribuição não-uniforme da temperatura ao longo do fundido. De outro modo, uma profundidade pequena pode resultar no superaquecimento do fundido devido ao aumento do cisalhamento dado a maior taxa de deslizamento das camdas do polímero, que estão mais próximas e comprimidas.

Ainda de acordo com Giles et al. (2005) a razão de compressão é um parâmetro relevante para o processamento de diferentes tipos de polímeros pois é responsável pela retirada do ar presentre entre as partículas sólidas na alimentação. A Tab6 apresenta razões de compressão ideal para alguns polímeros. A Equação4.1 apresenta o cálculo da razão de compressão.

$$\phi = \frac{D - D_a}{D - D_m} \tag{4.1}$$

Onde D_a representa o diametro da raiz do parafuso na zona de alimentação e D_m o diâmetro do parafuso na zona de dosagem.

Tabela 6: Razão de compressão ideal para polímeros ((GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

Polímero	Razão de Compressão
BAS	2,75:1
PEBD	3,5:1
PEAD	3,0:1
PLA	3,0:1
PET	3,25:1

Segundo Rauwendaal (2015), a temperatura de fusão do polímero é um propriedade crítica no controle do processo de extrusão e no melhoramento do rendimento tendo a capacidade de minimizar a degradação do material. Para se obter um melhor controle do processo de extrusão é recomendada a utilização de quatro aquecedores de banda ao longo do cilindro juntamente com termopares ao final de cada zona (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). A primeira zona de aquecimento refere-se a zona de alimentação, as zonas 2 e 3 correspondem a zona de compressão e a zona 4, ao final do bico extrusor ou zona de dosagem.

O perfil de temperatura mais recomendado pela literatura do cilindro é aquele no qual a temperatura aumenta progressivamete da zona 1 a 3 e apresenta pequeno decrescimento na zona 4 (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005; RAUWENDAAL, 2001). A temperatura na zona 1 controla o fluxo de

alimentação, padões muito elevados nessa seção podem provocar fusão prematura do polímero levando a problemas de entupimento no bocal do funil, como dito enteriormente, enquanto que baixas temperaturas implicam em dificuldade no agrupamento do material para transporte.

As zonas 2 e 3 são as responsáveis pelo derretimento do polímero. Teoricamente, ao final da zona 3 o polímero está totalmente derretido e a temperatura lida pelos termopares deve se assemelhar a temperatura de derretimento do material (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). Super aqueciemento dessas áreas, constatado através dos termopares, está relacionado ao indevido processamento das resinas pelo perfil do parafuso, setagem abaixo da recomendada para o perfil de temperatura que leva a altas taxas de cisalhamento, assim, há a geração acessuva de calor culminando em maiores indíces de degradação polimérica.

Awaja et al. (2005), em seus estudos, utilizou uma temperatura constante de 280°C ao longo do *barrrel* com leve redução para 270° ao final, com isso obtiveram estabilidade do polímero para concentrações de extensor de cadeia acima de 0,3%wt, sendo o ideal 0.2%wt.

Zander et al. (2018) analisou as propriedades reológicas e mecânicas de filamentos de PET produzidos sem a adição de extensores de cadeia, para isso utilizaram uma extrusora de fuso duplo contendo oito zonas de aquecimento, onde a primeira e a última foram mantidas a 240°c enquanto as outras a 260°C, todas abaixo da temperatura de fusão do PET, a deficiência na geração de calor proveniente de perfis de temperatura mais baixos é compensado pelo calor gerado pelo cisalhamento do fuso duplo, com isso houve aumento da taxa de degradação do polímero, o que implicou em queda nas propriedades mecânicas.

Icarnato et al. (2000), ao analisarem os efeitos do PMDA nas propriedades reológicas do PET, manteveram a temperatura dos aquecedores de banda em 280°C com exceção da última zona que foi mantida a 270°C e rotação do parafuso de 40rpm, assim obteve melhoras nas propriedades do produto extrudado utilizando uma concentração de extensor de cadeia de 0,6%wt. Gouissem et al.(2014) também manteve o perfil de temperatura sempre abaixo da temperatura de fusão do PET, cujos valores foram de 245°C, 255°C e por final 260°C, ao analisar os efeitos de múltiplas extrusões o PET, constaram que a degradalçao do polímero torna-se mais significativa a partir do segundo ciclo de extrusão e que a T_g não é influenciada pelo processo de extrusão.

Os trabalhos nos quais os perfis de temperatura foram mantidos abaixo da temperatura de derretimento apresentou resultados compatíveis com aqueles onde as temperaturas foram mais elevadas, assim conclui-se que autilização de temperaturas abaixo da Temperatura de fusão (T_m) geram menos degradação do polímero, como constado por Zander et al. (2018).

Estudos realizados acerca da extrsuão reativa do PLA (T_m de 185°C) com o extensor de cadeia Joncryl utilizaram perfis de temperatura de 172°C, 185°C, 195°C e 200°C (CARREAU; WOOD-ADAMS, 2012) e obtiveram como resultados aumento da massa molar do PLA através da formação de longas cadeias poliméricas. Além disso, foi utilizada uma rotação do parafuso de 150 RPM com uma razão L/D do barrel de 40. Outro estudo realizado utilizou-se de temperaturas mais baixas, onde os perfis de temperatura utilizados foram 140°C, 180°C, 180°C e 190°C e rotação de 60 RPM (AL-ITRY; LAMMAWAR; MAAZOUZ, 2012) e assim obtiveram como resultado um PLA recilado com propriedades mecãnicas superiores ao PLA virgem. Com o objetivo de amenizar os efeitos por degradação térmica são indicados perfis de temperaturas que oscilam próximo a T_m do polímero.

4.2.3 BICO EXTRUSOR

O bico extrusor está presente no final da extrusora e é formado pelo disco de quebra fluxo e o adaptador. A Figura 4.6 apresenta a montagem do bico extrusor. O disco de quebra fluxo, geralmente fabricado em aço, é um disco circular contendo muitos orificios e deve ser montada antes do adaptador e tem a função de parar o movimento espiralado do polímero derretido na saída da extrusora forçando-o a passar em linhas retas através dos orificios; também funciona como filtro uma vez que retem partículas de contaminantes ou partículas sólidas, entretanto, um acúmulo de material nos orificios pode levar a altas pressões e diminuição do rendimento da extrusora (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O adaptador, por sua vez, é o responsável por determinar a geometria final do extrudido.

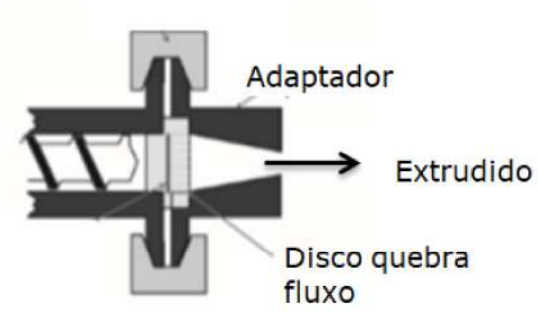


Figura 4.6: Elementos do parafuso extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

A pressão de retorno é a pressão gerada pelo bombeamento do fundido pelo parafuso da extrusora através do disco quebra fluxo e posteriormente para o adaptador. De acordo com Giles et al. (2005) e confirmado por Rauwendall (2001), pequenas aberturas de matrizes combinadas com altas taxas de produção geram uma alta pressão, resultando em alta contrapressão da extrusora, o que reduz as taxas de produção. A influência da pressão de retorno será discutido na seção 4.3, Comportamento Polimérico na Extrusão. Se a pressão aumenta subitamente no processo, a velocidade do parafuso deve ser aumentada ou a tração do extrudido diminuida.

4.2.4 TRACIONAMENTO E ENROLAMENTO DO PRODUTO EXTRUDIDO

O processo de extrusão de filamento é utilizado na indústria para produzir diversos produtos: linha de pesca, cordas de raquetes de tenis, fios mono sintéticos, cordas sintéticas, etc. A metodologia para produção de filamento na indústria consiste no enrolamento simultâneo de vários fios de plástico extrudido. Durante seu enrolamento o material passa por etapas de resfriamento, secagem, tracionamento, reaquecimento por forno, medição e bobinamento. Futuramente o filamento bobinado é comercializado, um fluxo dos processos de tracionamento e enrolamento é apresentadado na figura 4.7. Cada etapa do processo é crucial para se obter o diâmetro e resistências requeridas do material final.

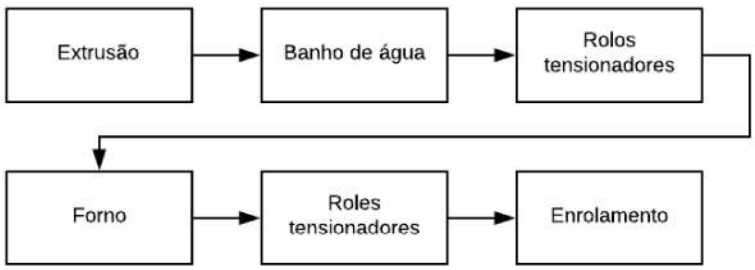


Figura 4.7: Diagrama representativo do processo de enrolamento do filamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Conforme a necessidade dimensional do filamento pode haver incrementação de outras etapas ou repetição de algumas, como, por exemplo, a passagem por outro conjunto de rolos tencionadores e/ou forno. A figura 4.8 mostra um esquema de uma linha de tensionamento de filamento com uma dupla passagem por rolos tencionadores.

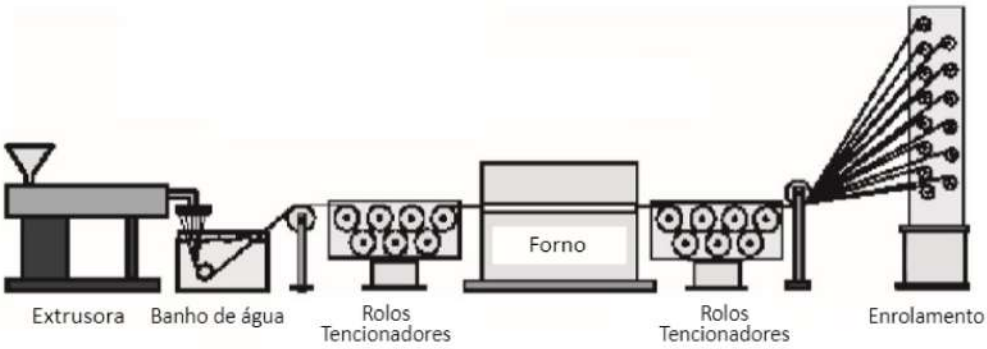


Figura 4.8: Esquema da sequência de equipamentos para extrusão de monofilamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Na produção de monofilamento, as fibras de plástico são puxadas para alongar e orientar as cadeias poliméricas. A tração máxima da fibra é obtida quando todas as cadeias poliméricas estão alongadas em uma direção. A curva típica de tensão-deformação é mostrada na Figura 4.9 que apresenta diferentes estágios do processo de tração. A um determinado ponto o efeito de "empescoçamento"ocorre quando a fibra é puxada de ambos os lados (Figura 4.10). Uma vez que as moléculas dos polímeros estão alinhadas, o efeito de empescoçamento para e o filamento atinge sua resistência máxima. Caso seja aplicado mais tensão no filamento, pode ocorrer a ruptura. Para evitar o efeito de empescoçamento é necessário operar a enroladora de fio a uma tensão menor que a tensão de escoamento.

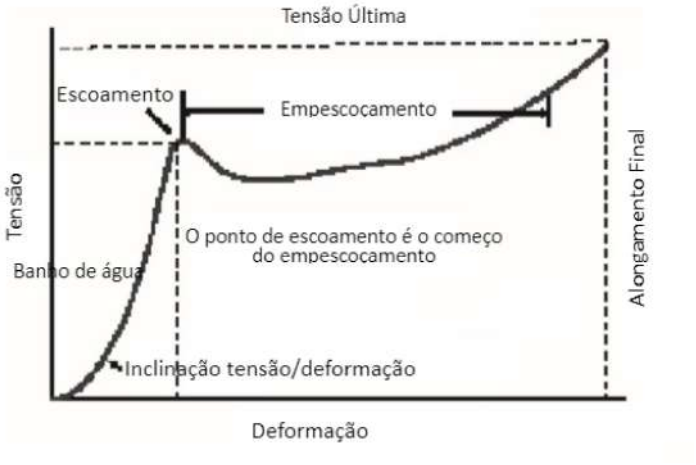


Figura 4.9: Curva de tensão-deformação (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

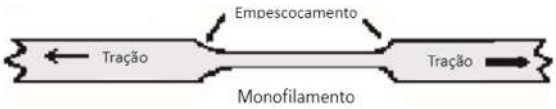


Figura 4.10: Efeito do empescoçamento do filamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

Após a saída do bico extrusor é recomendado que o filamento passe por um banho de água fria. O banho consiste no resfriamento do material para que seja possível seu tracionamento. Alguns metodos de enrolamento utilizam água quente com o intuito de aumentar a cristalinindade do polímero com temperaturas da água utilizada variando de 5 a 80° (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Assim que saem do banho de água fria os filamentos são secados,conforme ja mencionado a umidade pode causar degradações mecânicas no polímero agravando suas propriedades mecânicas. Em seguida, os filamentos passam separadamente pela primeira seção de rolos que os tracionam

apartir do bico extrusor, mantendo a tensão ao longo do percuso no tanque de resfriamento, Figura 4.11. Nesse momento os filamentos começam a tomar um formato mais cilindrico e possuem o maior diâmetro do processo. Conforme o material é continuamente tencionado e aquecido seu diâmetro diminui. Obviamente o bico extrusor é projetado para fornecer um diâmetro base que será alterado durante a passagem pelos rolos até adquirir seu tamanho final.

Os rolos são posicionados de determinada forma para que o filamento se enrole múltiplas vezes no formato de um "S", o que impede o escorregamento dos filamentos durante a sua tração e que relaxa as cadeias moleculares e reduz os estresses internos (Figura 4.11). Esse equipamento de tração tem tres, cinco, sete ou nove rolos com diâmentros de aproximadamente 254 mm e com um ângulo de 270° entre eles.

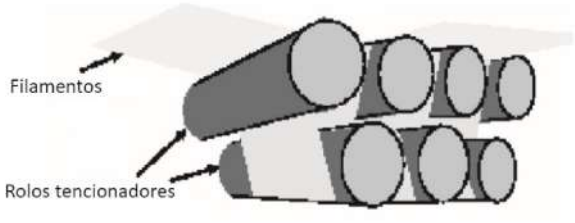


Figura 4.11: Esquema da posição em "S" dos rolos tencionadores (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

O segundo conjunto de rolos funciona a uma velocidade maior do que o primeiro conjunto devido ao estiramento das fibras com o aquecimento no forno. O aquecimento durante a tração do fio aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas tornando as fibras mais fáceis de serem moldadas. A taxa de tração entre os rolos durante a passagem no forno é definida pelo comprimento de produto saindo do forno dividida pelo comprimento de produto entrando no forno. Em alguns processos o forno é substituído por um banho de água quente a uma temperatura de 100°C seguido por um processo de secagem (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

4.2.5 MEDIÇÃO E BOBINAMENTO

A última etapa da extrusão de monofilamentos consiste na medição e enrolamento do fio. Empresas usam um sistema de monitoramento online com um micrômetro a laser para aferir o diâmentro do filamento que está sendo enrolado. Isso permite uma avaliação em tempo real do seu tamanho. Antes de serem bobinados nos carretéis, as fibras são lubrificadas para aumentar seu valor e sua utilidade. A lubrificação cria uma pelicula que protege o filamento de estresses por atrito e ressecamento por perda de umidade. Os carreteis individuais possuem bobinas próprias e podem variar de tamanho dependendo do diâmetro requerido e uso do monofilamento. Os produtos obtidos vão de 0,025 a 4,06 mm de diâmetro. As Figuras 4.8 e 4.12 mostram um raque de carreteis verticais e horizontais. Cada carretel de enrolamento tem seu próprio sistema de orientação transversal para fazer um pacote uniforme e plano

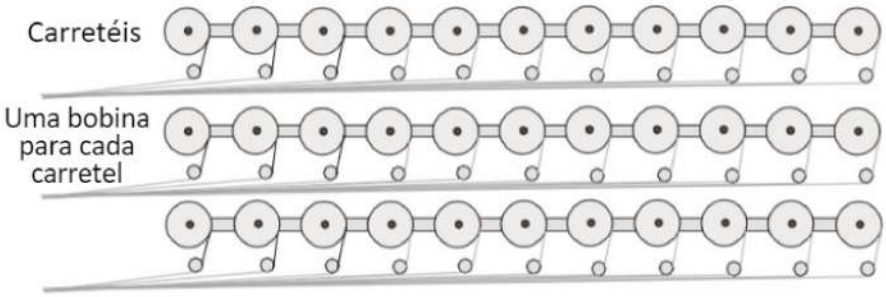


Figura 4.12: Carretel horizontal (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005)

4.3 COMPORTAMENTO POLIMÉRICO NA EXTRUSÃO

Aqui será apresentado o comportamento do polímero por meio de estágios de extrusão. Dividindo-se em alimentação, derretimento e extrusão. O polímero em estado sólido e triturado flui através do funil de alimentação para a zona de alimentação, o material é então compactado e dirigido até a parte de derretimento, onde, como o próprio nome já diz, o polímero é convertido de um estado sólido para fundido semicristalino para que então o polímero seja forçado através de um orifício, dando o formato do produto final.

4.3.1 ALIMENTAÇÃO

A constância no processo de alimentação é de crucial importância para se garantir qualidade no produto final (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O método mais simples de alimentação é o induzido pela força de gravidade do triturado sólido, assim, o peso, geometria e atrito dos componentes influenciam diretamente no processo de alimentação. O polímero triturado apresenta densidade muito menor quando comparada com o polímero em estado sólido, devido principalmente ao ar contido entre as partículas. Triturados com densidade entre 0,3 e 0,7 g/cm são os mais recomendados por Calado (2015). A Figura 4.13 apresenta a alimentação do material e seu transporte através do barrel. Propriedades friccionais do sistema irão determinar a eficiência do extrudido.

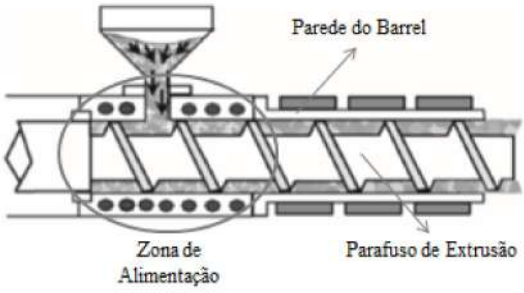


Figura 4.13: Alimentação na zona de alimentação da extrusora (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Como definido por Giles et al. (2005) existem dois tipos de atritos presentes no processo de alimentação: atrito interno entre cada partícula do polímero e o atrito externo do polímero com os componentes da máquina. Boas características de alimentação requerem que ambos os atritos sejam baixos no funil, possibilitando assim que o polímero flua livremente entre si e entre as paredes do funil em direção a zona de alimentação.

Quando dentro do cilindro os parâmetros de atrito tornam-se diferentes. Para possibilitar que o material una-se e seja carregado ao longo da extrusora, o atrito interno deve ser alto na zona de alimentação. O atrito externo entre as paredes do cilindro deve ser alto quando comparado com o atrito externo com a raiz do parafuso extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). Assim o polímero une-se às paredes enquanto escorrega pelo parafuso, possibilitando o transporte do material ao longo da extrusora.

A relação entre a razão de transporte de sólido e o coeficiente de atrito entre as paredes do cilindro pode ser verificado na Figura 4.14. Percebe-se que para coeficientes de atrito acima de 0,65 quase não há mudança na razão de transporte de sólido. Um baixo coeficiente de atrito pode gerar problemas no fluxo de alimentação da máquina que repercutem na qualidade do produto extrudido.

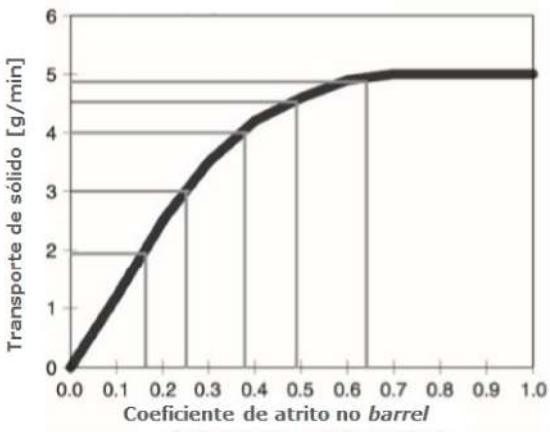


Figura 4.14: Razão de transporte sólido x atrito entre as paredes do cilindro (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

Se a temperatura na zona de alimentação é mais alta que a T_m do polímero, pode gerar fusão prematura do material e formação de uma película pode provocar entupimento do canal de alimentação(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). Temperaturas muito mais baixas que a T_m do polímero provoca uma queda significativa no atrito externo, pois as partículas ainda estarão no estado sólido, influenciando negativamente nas características de carregamento do material. Portanto, a temperatura na zona de alimentação deve ser o suficiente para provocar apenas um leve derretimento do material, geralemente a temperatura uns poucos graus abaixo da T_m do polímero.

No que tange sobre mistura de triturados, a geometria dos componentes, quando muito discrepante, pode causar segregação das partículas durante a alimentação, levando ao acúmulo de partículas menores na parte inferior do bocal do funil e assim uma alimentação desbalanceada dos componentes.

Dentre os problemas mais comuns de alimentação está o entupimento do bocal do funil,que é causado pelo aglomeramento das partículas impedindo o livre escoamento do material. Entupimentos podem acontecer diversas vezes durante todo o andamento do processo. Causado principalmente pelo descontrole da temperatura na zona de alimentação, tal problema leva à variações dimensionais do produto final e redução da carga do motor da extrusora, podendo causar a falha do parafuso Portanto é importante o acompanhamento dimensional do material extrudido para se perceber possíveis problemas na fase de alimentação.

4.3.2 FUSÃO E CARREGAMENTO DE FUNDIDO

A fusão acontece principalmente na zona de compressão e é a fase mais crítica do processo, as reações que ocorrem nessa fase influenciam diretamente as propriedades do material. Polímeros semicristalinos, como os poliésteres, passam do ponto de fusão *Tm*, enquanto polímeros amorfos continuarão a amolecer acima da temperatura de transição vítrea, *Tg*, até que a viscosidade seja baixa o suficiente para processar o material (FREITAS, 2014).

Como especificado por Giles et al. (2005) a fusão é provocada por duas fontes de calor: condução através das paredes do cilindro e cislhamento viscoso. Cerca de 80 a 90% do calor utilizado para derreter o polímero é devido às tensões de cisalhamento interno, compreendendo as interações com as paredes do cilindro e deslizamento entre camadas adjacentes do polímero, enquanto a fonte de calor externa é responsável pelo restante. Entretanto, a temperatura provida dos aquecedores de banda nas paredes do cilindro alteram a viscosidade do polímero, refletindo em mudanças na taxa de cisalhamento para evitar excesso de geração de calor viscoso. Polímeros mais rígidos irá gerar mais calor por cisalhamento dado a dificuldade de deslizamento de uma camada do material em relação a outra

O mecanismo de transporte do fundido através da extrusora é fortemente dependente do cisalhamento entre polímeros e componentes da máquina e é demostrado na Figura 4.15 e descrito abaixo,

de acordo com Giles et al. (2005).

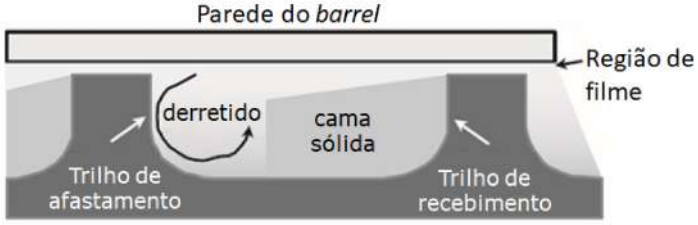


Figura 4.15: Mecanismo de derretimento e transporte de derretido (Fonte: Giles et al. (2005))

- A cama de plástico sólido é empurrado para frente pelo trilho de afastamento na zona de alimentação;
- Assim que o polímero alcança a seção de transição do parafuso, compreendida entre duas hélices adjacentes, uma fina película de fundido se desenvolve na região entre a cama sólida e a parede do cilindro;
- Na seção de transição, o polímero sólido é comprimido contra o trilho de recebimento e contra a parede do cilindro pela pressão do transporte do material e pelo aumento do diâmetro do parafuso;
- Devido ao calor gerado pelo cisalhamento e pela fonte externa, o polímero derrete na região compreendida entre a cama sólida e a parede do cilindro;
- O Calor provido dos efeitos viscosos é gerado no limite entre a película do fundido e a cama sólida;
- A estrutura à esquerda raspa o derretido da parede do cilindro e cria uma poça de fusão que é empurrada em direção à cama sólida, que por sua vez é comprimida contra à estrutura adjacente a direta;
- Assim que o polímero é direcionado para frente, a poça de derretido aumenta a medida que a cama sólida diminui, como pode ser verificado na Figura 4.15.

Polímeros fundidos são considerados fluidos viscoelásticos, devido à presença de componentes viscosos e elásticos, comportando-se como fluidos não-newtonianos. Assim, a viscosidade do polímero diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). A taxa de cisalhamento está relacionada com a rotação do parafuso, como explicitado por Eq4.2.

$$\gamma = \frac{\pi.D.N}{h}, \tag{4.2}$$

Onde, D representa o diâmetro do parafuso, N a rotação do parafuso e h a profundidade média do canal do parafuso extrusor na zona de análise. Icarnato et al. (2000) estudaram a relação da viscosidade de amostras de PET, aditivadas com PMDA, e a rotação do fuso extrusor. A Figura 3.10, pag. 33, mostra os resultados obtidos pelos autores. Para o teste foram utilizadas amostras com 0,25, 0,50, 0,75 e 1 %wt que foram comparadas com o comportamento de amostras de PET sem aditivos (UT) e PET provido de garrafas sem tratamento de limpeza e secagem (BG). É sabido que maiores valores de viscosidade (η) estão relacionadas a cadeias de moléculas maiores e ramificadas, pois um maior índice de entrelaçamento das moléculas reduz a mobilidade das cadeias e afetam diretamente a reologia do polímero (DEALY et al., 1990 apud ICARNATO et al., 2000).

As amostras contendo 0,25% wt e 0,50%wt apresentaram comportamento newtoniano para rotações até aproximadamente 105 rpm, ou seja, são pouco sensíveis à taxa de cisalhamento. Para rotações mais elevadas, a taxa de cisalhamento aumenta consideravelmente provocando degradação do polímero e queda nas propriedades reológicas. Amostras com 0,75%wt apresentaram uma grande

sensibilidade ao cisalhamento desde rotações muito baixas implicando na impossibilidade de se trabalhar com concentrações próximas a esse valor.

O tempo de permanência do polímero dentro da extrusora é capaz de gerar modificações consideráveis na viscosidade do polímero, ao mesmo tempo em que o tempo dentro da extrusora implica em aumento da possibilidade de ocorrência das reações entre PET e PMDA, aumentando também os níveis de degradação. Icarnato et al. (2000) ao analisarem o torque do motor ao longo do processo, a uma taxa de cisalhamento constante e igual a 125 s^{-1}, contataram que as amostras aditivadas com PMDA refletiram em aumento do torque do motor provocado pelo aumento da resistência do polímero ao cisalhamento, e consequentemente melhoramento na massa molar, até certo período de tempo. Como pode ser observado na Figura 3.11, para até 250 s de operação o material apresentou aumento gradativo no torque e então, decrescimento abrupto. A partir desse ponto, a degradação termomecânica superou as reações de poliadição entre polímero e extensor de cadeia.

O comportamento newtoniano apresentado pelas amostras de PET sem PMDA e PET sem tratamento é devido à ocorrência de degradação térmica e mecânica desde o início do processo. Awaja et al., (2004) também estudaram a influência de concentrações mais baixas de PMDA nas amostras de PET, no máximo valores até 0,3 %wt. Para amostras contendo 0,15 %wt, quanto maior o tempo de permanência dentro da extrusora, mais eficiente se tornaram as reações do polímero com o extensor de cadeia, contudo só foi estudado tempos de permanência até 110 s. A variação nas concentrações de PMDA e tempo dentro da máquina não influencia significamente em melhoras na tensão de escoamento. Todas as amostram apresentaram baixas variações com valor máximo de 58 ± 1MPa, enquanto amostras de PET reciclado em adição de extensores de cadeia apresentam valores de aproximadamente 45MPa (ZANDER; GILLAN; LAMBETH, 2018)

Com base nos resultados de Awaja et al., concluiu-se que, para se obter melhores resultados, é recomendado que o polímero permaneça no máximo até 250 s dentro da extrusora e que seja utilizada concentrações de extensor de cadeia de até 0,6%wt.

4.3.3 MOLDAGEM

A moldagem é a última etapa do processo de extrusão que acontece dentro da máquina e ocorre no bico extrusor. É responsável por dar forma ao extrudido dentro das tolerâncias dimensionais e contribui para as propriedades físicas através da orientação molecular do produto (DEALY; WISSBRUN, 1999). Uma geometria eficiente do bico fornece pressão de retonro aceitável, bom acabamento superficial e taxas de saída constantes.

Na Figura 4.16 é possível perceber a presença de três area formadoras do bico extrusor (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). Primeiramente, temos a zona de entrada, onde o material fundido reduz sua ação espiralada e é direcionado para a zona de transição. A partir daqui há a alteração da seção circular da extrusora para uma ampla variedade de formas. Finalmente, a zona paralela ou área final é o local onde o fundido adquire suas características e formas finais.

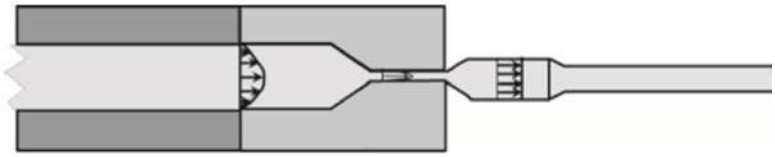


Figura 4.16: Inchaço do filamento recorrente após a saída do bico extrusor cilindro(GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

As dimensões do extrudido podem variar bastante devido às varições de pressão no bico, forças tracionantes ao final da extrusão e, principalmente, a dilatação do extrudido. A dilatação do extrudido ocorre logo após a saída do polímero do bico extrusor (Figura 4.16). A orientação provocada pela diminuição de seção na área final é compensada por um relaxamento e, consequentemente,

uma reentrância das cadeias devido ao seu comportamento elástico ((CANEVAROLO, 2010). Esse comportamento após a saída da máquina é responsável por provocar distorção na área do produto extrudido. Altas taxas de cisalhamento, acompanhadas de baixas temperaturas proporcinam o aumento da dilatação do extrudido (CANEVAROLO, 2010).

Submeter o extrudido a uma tensão de tração na saída pode diminuir os efeitos da dilatação (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). O tracionamento do extrudido impõe uma orientação das cadeias do produto, dificultando assim que elas se sobreponham. O aumento da força de tração é acompanhado pelo aumento na orientação das cadeias e, consequêntemente, melhoria nas propriedades mecânicas do extrudido na direção do tracionamento em detrimento da direção trasnversal, tornando mais fácil a quebra do componente. Segundo Giles et al. (2005), geralmente o bico extrusor é super dimensionado para compensar os efeitos de dilataão e tração, a Tabela 7 apresenta o aumento percentual da área dado o tipo de polímero. Sendo o PET um polietileno, o bico extrusor deve possuir cerca e 15 a 20% maior que o valor do diâmetro do filamento desejado.

Tabela 7: Modificação da seção transversal do bico extrusor (Fonte: Giles et al. (2005))

Polímero	Aumento do tamanho do orifício relativo a seção de área transversal (%)
Polietileno	15-20
PVC rígido	12-15
PVC flexível	5-10
Poliestireno	8-10
Poliácido Láctico	15-20

Parte da determinação da área da seção transversal do bico extrusor está relacionada ao entendimento da contração sofrida pelo polímero no resfriamento. Todos os polímeros contraem durante o resfriamento, estando os semicristalinos mais sujeiros a essa modificação (FREITAS, 2014). Em polímeros semicristalinos, a contração devido à cristalização continua no estado sólido, se ainda houver partes do extrudado acima da temperatura de transição vítrea Tm até que se atinga um equilibrio de cristalinidade. Portanto, é necessário um sistema de resfriamento após a saída da extrusora para impedir grandes taxas de contração do extrudido.

4.3.4 CÁLCULOS DA PRODUÇÃO DA EXTRUSORA

Vários fatores são influentes na determinação da capacidade de produção de uma extrusora, entre os principais tem-se: fusão do polímero, limite de potência do motor, limite de transferência de calor do polímero, geometria do bico extrusor (que por sua vez influi na tensão, pressão e temperatura e propriedades reológicas do polímero) e propriedades da máquina. Entretanto, para saber a taxa de material que sai do bico extrusor é necessário, primeiro, entender o fluxo de material dentro do parafuso.

Para o cálculo da produção da extrusora primeiramente devem ser listados os parâmetros técnicos do fuso extrusor, Figura 4.17 .

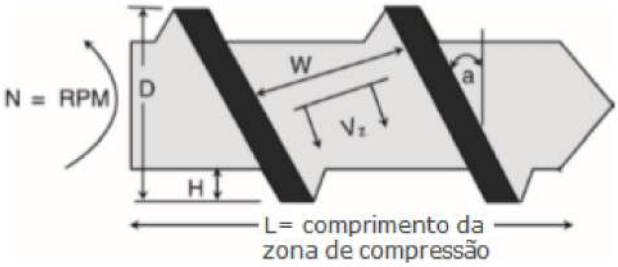


Figura 4.17: Parâmetros para cálculo do fluxo volumétrico de arrasto (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

- Profundidade do canal (H): Distância entre o topo e a raiz de uma hélice;
- Canal (W): espaço entre duas hélices;
- Rotação (N): velocidade de rotação da máquina;
- Ângulo de hélice (α): Ângulo de inclinação da hélice em referência ao plano vertical;
- Diâmetro do parafuso (D): distância entre os topos das hélices;
- Comprimento (L): Distância do funil até o bico extrusor;
- Vaazão volumétrica (V_z): Vazão volumétrica do extrudado

De acrodo com Icarnato el al. (2000) o perfil de velocidade do polímero dentro da extrusora é determinado pelo fluxo de arrasto Q_D, que tem um perfil de velocidade laminar, e pelo fluxo de retorno Q_P, como pode ser observado na Figura 4.18. A soma desses fluxos geram um perfil de velocidade dentro da extrusora em que a um terço da profundidade do canal do parafuso ($\frac{H}{3}$) existe retorno de material fundido. Assim, a taxa de saida do extrudido Q é dada pelo fluxo de arrasto menos o fluxo de retorno, Equação 4.3.

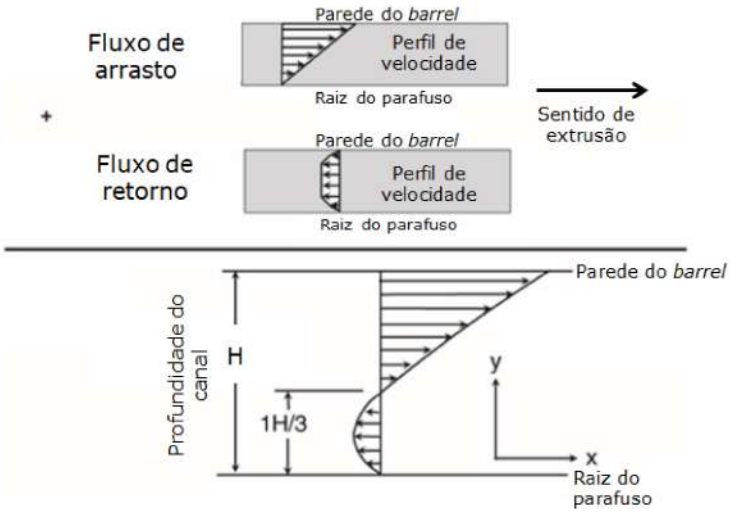


Figura 4.18: Perfil de velocidade do polímero dentro da extrusora (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

$$Q = Q_D - Q_P \tag{4.3}$$

O fluxo volumétrico de arrasto Q_D para um fluido não newtoniano pode ser calculado pela Equação 4.4 e é baseado na modelagem proposta por R.G Dale levando em consideração a degradação do polímero no processo.

$$Q_D = \frac{\pi^2.D^2.N.H sen\phi.cos\phi}{2}, \tag{4.4}$$

Onde D, L e H representam, respectivamente o diâmetro, comprimento e profundidade do canal do parafuso em metros, N a rotação do parafuso em rpm e ϕ o ângulo de hélice do parafuso.

Assim, o fluxo de retorno, provocado pela pressão no bico extrusor, pode ser calculado pela Equação 4.5:

$$Q_P = \frac{\pi.D.H^3.sen^2\phi}{12.\eta}.\frac{\Delta P}{L} \tag{4.5}$$

Em que ΔP representa a queda de pressão marcada no bico extrusor e η e viscosidade do fundido. Segundo Tapia et al. (2014), a viscosidade η pode ser modelada a partir de uma relação com a viscosidade intrínseca (VI) e a temperatura absoluta (T), dada pela Equação 4.6. A viscosidade intrínseca (VI) é uma medida indireta do peso molecular do polímero. Fisicamente, ela descreve a habilidade do polímero em aumentar a viscosidade de um solvente na ausência de qualquer interação intermolecular. É determinada usualmente pela comparação das medidas do tempo de escoamento da solução do polímero e solvente com o tempo de escoamento do solvente puro num mesmo capilar a uma temperatura constante e previamente estipulada. Quanto maior a VI maior será o tamanho das cadeias moleculares e maior será a chance de poder trabalhar mecanicamente o polímero.

$$\eta = 0.98.e^{\frac{6800}{T}}.IV^{5.1} \tag{4.6}$$

Tapia et al. (2014) realizaram a validação das equações acima considerando uma viscosidade intrínseca do polímero de 0,6, um fluxo mássico de alimentação de 99 g/min, uma razão L/D de 30, diâmetro do parafuso de 0,033 m e umidade da matéria prima <0,02%. A pressão foi mantida constante no processo para cada experimentação através do controle da velocidade de rotação do parafuso. O fluxo de massa foi determinado para diferentes pressões e temperaturas. A predição matemática apresentou erro máximo de 3% (Figura 4.19) sendo, portanto, considerada uma análise acurada do fluxo de massa da extrusora.

Para garrafas PET pós-consumo, a variação do fluxo mássico apresentou menores alterações para perfis de temperatura constates a 280°C, indicando que a essa temperatura o polímero esteve sujeito a menores índices de degradação (TAPIA-PICAZO et al., 2014). Para se obter resultados similares, Tapia et al. (2014) recomendam a utilização de amostras com viscosidade intrínseca incial entre 0.5 a 0.8 s^{-1} e rotação do parafuso de 30 a 45 rpm, para maiores valores de IV maior será a degradação sofrida dentro da extrusora.

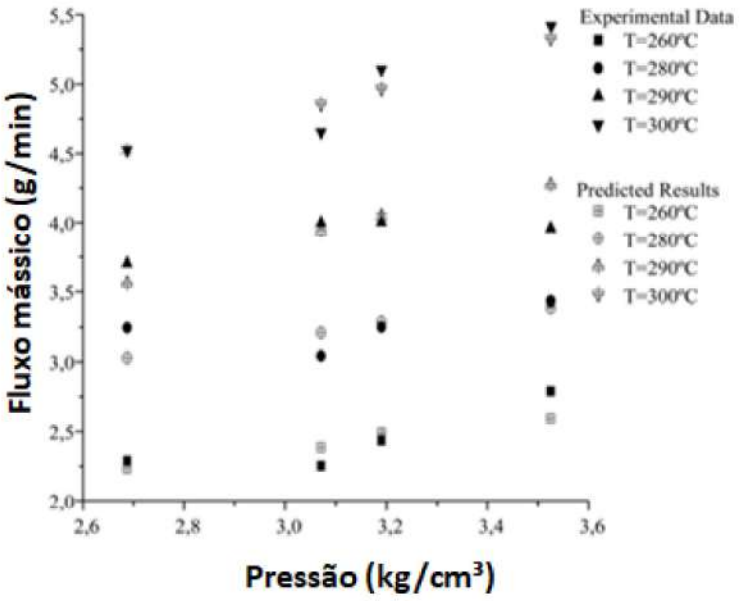


Figura 4.19: Comparativo entre os valores teóricos e práticos para a produção da extrusora ((TAPIA-PICAZO et al., 2014))

Através das equações anteriores é possível calcular o fluxo volumétrico de arrasto considerando que o polímero é um fluido newtoniano. Mesmo que os polímeros sejam fluidos não-newtonianos, onde há a presença de componentes vicosos e elásticos, é possível estabeler um simples modelo de viscosidade como função da taxa de cisalhamento.

A modelagem baseia-se na multiplicação de Q_D (Equação 4.4) pelo fator de correção $\frac{(4+n)}{5}$, onde n é o índice que produz uma boa aproximação do rendimento do parafuso devido ao fluxo de arrasto. Para fluidos newtonianos n=1. A Tabela 8 apresenta os valores de n para alguns polímeros.

Tabela 8: Propriedades dos polímeros

Polímero	n	Tm (ºC)	Tg (ºC)	Densidade (g/cc)	Condutibilidade Térmica (J/msC)	Calor específico (kJ/kgC)
ABS	0,25	-	115	1,08	0,12	1,40
PEBD	0,35	120	-120	0,92	0,24	2,30
PEAD	0,5	130	-120	0,95	0,25	2,15
PP	0,35	175	-10	0,91	0,15	2,10
PET	0,6	275	70	1,35	0,29	1,55

O fluxo de retorno Q_P, provocado pela pressão no bico extrusor, para um fluido newtoniano é dado, como já visto, pela Equação 4.5. Nessa Equação, ΔP/L representa a mudança de pressão ao longo da extrusora. O valor da vairação de pressão no bico extrusor, ΔP, é dado pela Equação 4.7.

$$\Delta P = 2 * \tau * \frac{L}{R} \tag{4.7}$$

Onde, R representa o raio do orifício do bico extrusor e τ é a tensão de cisalhamento representada na Equação 2.3. O fator de correção para o cálculo do fluxo volumétrico de retorno considerando o polímero como fluido newtoniano é $\frac{3}{(1+2n)}$.

O fator n apresentado na Tabela 8, também é utilizado para mensurar a sensibilidade do polímero à temperatura. Quanto mais próximo n estiver de 1 maior será a sua sensibilidade à temperatura, isto é, sua viscosidade altera-se mais devido à variações na temperatura do que na taxa de cisalhamento.

Dada uma gama de variações de pressão, polímeros que apresentam baixos valores de n terão

baixa eficiência devido a dificuldde que o polímero apresentará para se deslocar dentro da extrusora, como pode ser verificado na Figura 4.20 onde há a comparação do PET com o PP. O PP apresenta valor de n próximo a zero, logo sua viscosidade é mais sensível a taxa de cisalhamento, para tanto, um aumento na pressão causa uma queda na viscosidade e, consequêntemente, menores valores para a eficiência do processo.

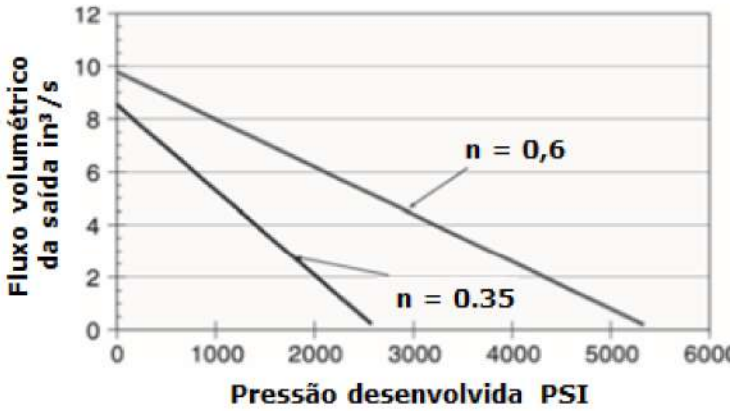


Figura 4.20: Comparação de fluxo volumétrico na saída entre dois polímeros (Fonte: Extrusion: The Definitive Guide and Handbook)

O extrudido na saída da máquina pode diferir consideravelmente do estipulado devido a fatores não considerados nas equações, como variações de fluxo de até ±10% que são consideradas aceitáveis. Tapia et al. (2014) conseguiram determinar a pressão dentro da extrusora ao longo de seu comprimento, Figura 4.21. O aumento da profundidade do canal do parafuso extrusor resulta em maior fluxo de retorno, diminuindo o rendimento do processo. A abertura do bico extrusor, combinada com o fluxo de material da máquina, é responsável pela determinação da pressão de saída. Grandes aberturas geram baixa pressão e, por conseguinte, baixa eficiência, enquanto que pequenas aberturas implicam am altas pressões e alta eficiência ((GILES; WAGNER; MOUNT, 2005).

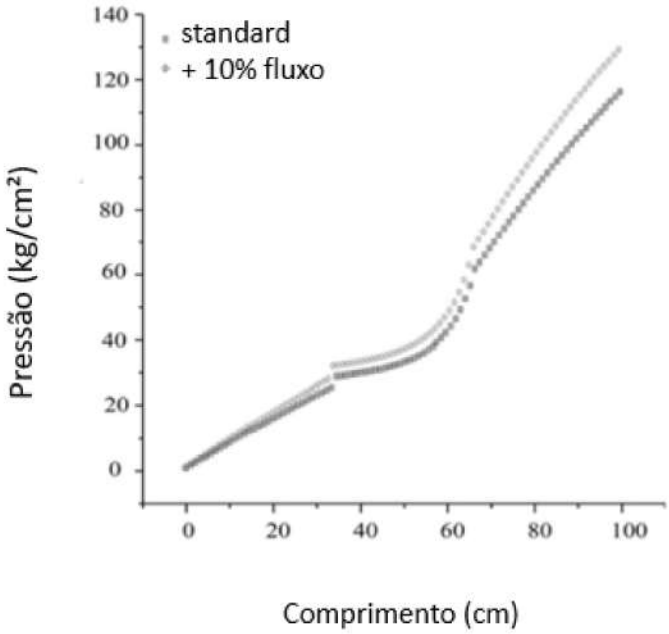


Figura 4.21: Pressão dentro da extrusora ao longo do comprimento do parafuso para uma amostra de PET extrudada nos padrões standard e com uma taxa de variação de fluxo de 10%.

O *design* do parafuso extrusor e a rotação são os responsáveis pela determinação da taxa de

cisalhamento. Canais profundos do parafuso geram menores taxas de cisalhamento. Resinas com alta viscosidade geram mais calor viscoso, aumentando a temperatura, e altas temperaturas abaixam a viscosidade (TAPIA-PICAZO et al., 2014). Obviamente, o rendimento depende de muitos fatores, incluindo os efeitos da taxa de cisalhamento e da temperatura na viscosidade. Existem muitos fatores que interagem entre si, e o rendimento ótimo é um bom equilíbrio entre todos os diferentes fatores que controlam a temperatura de fusão, a pressão na saída, a viscosidade do fundido e a taxa de cisalhamento.

4.4 CONSIDERAÇÕES ACERCA DO CAPÍTULO 4

Neste capítulo foi levantado os parâmetros que influenciam na produção do filamento. Ao analisarmos as partes da máquina foi possível perceber suas relações com a produção e qualidade do produto extrudido. Uma geometria adequada do funil de alimentação provoca o livro fluxo de material para dentro do cilindro, além disso, o atrito nessa área é o responsável por realizar o transporte do material. Uma fusão prematura do polímero no funil de alimentação pode provocar entupimento e falhas no processo de produção. OS valores da razão de compressão do fuso extrusor devem ser adequadas ao polímero de trabalho, sendo 3,25:1 para o PET e 3,0:1 no caso d PLA.

O perfil de temperatura ao longo da extrusora é o parâmetro mais importante para o processo. Perfis muito elevados podem provocar fusão prematura do polímero e problemas na alimentação. Já baixos valores implicam em aumento da taxa de cisalhamento dentro do cilindro devido a dificuldade de deslizamento das camadas adjacentes do polímero. Isso provoca aumento considerável na temperatura do polímero dentro da máquina e, consequentemente, maiores níveis de degradação. O perfil recomendado de temperatura deve começar abaixo da T_m do polímero crescer progressivamente ao longo do fuso, porém na última zona da máquina, a temperatura deve voltar a ser abaixo da T_m.

Variação nas dimensões do produto extrudido está relacionada a diversos fatores do processo de extrusão, desde perfil de temperatura utilizado a design do fuso extrusor, entretanto variações de até $\pm 10\%$ é tolerando comercialmente. O inchaço após a saída do bico extrusor é inevitável, mas pode ser corrigido utilizando-se sistema de tracionamento do filamento. Submeter o filamento a um banho em água é recomendado para assim diminuir a temperatura do produto para possibilitar seu tracionamento e por fim o enrolamento.

O tempo de permanência dentro da extrusora e a rotação do fuso extrusor afeta diretamente a viscosidade do polímero e pode contribuir para o aumento da degradação do material. Portanto o polímero não pode permanecer mais do que 250s dentro da máquina. O tempo de permanência é controlado através da rotação da extrusora e depende do comprimento do fuso, as rotações utilizadas pela bibliografia estão entre 35 a 40 rpm.

A metodologia de cálculo da produção da extrusora proposta por Tapia et al. (2014) mostrou-se válida e será utilizada para as estimar a produção de filamento, portanto é preciso conhecer a geometria do parafuso extrusor, como comprimento, profundidade do canal, ângulo de hélice e diâmetro.

A determinação da quantidade de extensor de cadeia a ser adicionado é a etapa mais importante do processo. Grandes concentrações do extensor pode provocar um efeito contrário ao desejado, o polímero pode tornar-se borrachoso devido ao grande número de novas ligações em sua cadeia polimérica, assim ele deixa de fluir pela extrusora e impede sua conformação. Foi observado que as concentrações ideias de extensor estão em torno de 0,3%wt a 0,6%wt, mas esses fatores se correlacionam com os perfis de temperatura do cilindro.

CAPITULO 5

PROPOSTA DE SISTEMA PRODUTIVO

Nesse capítulo será tratado a proposta do sistema produtivo para criação de um núcleo de reciclagem. Tal proposta que foi estabelecida com base na revisão tecnológica apresentada nos capítulos anteriores.

Segundo Neumann et al. (2015), o Projeto de Fábrica (PFL), também denominado de processo de sistema produtivo, é um conjunto de questões estratégicas estruturais que tem como objetivo criar uma vantagem competitiva de longo prazo para o empreendimento.

A metodologia de PFL, aqui abordada, será pautada em cinco aspectos principais: projeto de processos, seleção de tecnologia, definição da capacidade instalada, análise de mercado e viabilidade técnica.

5.1 PROJETO DE PROCESSOS PRODUTIVOS

O objetivo do projeto de processos é assegurar que o desempenho do projeto seja adequado ao que se está tentando alcançar, fazendo com que os bens possam ser produzidos com alto nível de desempenho.

Dentro do projeto de processos, de acordo com Neumann et al. (2015), existem três atividades que são sobrepostas, pois tratá-las de forma conjunta provocará efeitos no custo de produção e no atendimento das necessidades dos clientes. São elas a relação Volume x Variedade, Processos de Fabricação e Engenharia de Processos de Negócio.

A primeira dessas atividades é a relação Volume x Variedade que definirá o modelo de processo de produção, aqui se entende por processo de produção aquele cujo foco é a gestão de sistemas de produção e operação. O volume está associado ao número de bens produzidos, enquanto que a variedade está associada ao composto de bens produzidos. A Tabela 9 apresenta a classificação dos processos de acordo com o seu volume e variedade.

Tabela 9: Classificação dos processoS de produção para manufatura (NEUMANN; SCALICE, 2015)

Variedade	Muito Alta	**PP**				
	Alta		**PJ**			
	Média			**PL**		
	Baixa				**PM**	
	Muito Baixa					**PC**
		Muito Baixo	Baixo	Médio	Alto	Muito Alto
	Volume					

Através das relações explicitadas na Tabela 9, temos PC - Processo de produção contínuo; PM -

Processo de produção em massa; PL - Processo de produção em lotes; PJ - Processo de produção por jobbing e PP - Processo de produção por projeto.

Dadas as condições de operação de uma linha de reciclagem, é possível tipificá-la na categoria PL - Processo de produção em lotes. Tal processo de produção é caracterizado por um fluxo intermitente, que não é constante, ou seja, ocorre em intervalos, além disso, são sistemas mais flexíveis, que utilizam equipamentos do tipo universal e, como as tarefas acontecem em lotes, os parâmetros de entrada são definidos de acordo com o lote que será produzido.

Desse modo, a produção de filamento irá ocorrer a partir da compra de uma quantidade mensal de matéria-prima que será processada em lotes ao longo do mês, assim, cada lote processado apresentará características dimensionais e propriedades mecânicas similares, sendo que estas apresentarão uma certa discrepância quando comparadas às dos outros lotes.

A segunda atividade inserida dentro do projeto de processos produtivos é o Processo de Fabricação, que é resultante do projeto de produto, onde são definidas as especificações técnicas e a sequência das atividades de fabricação para a produção de um bem (NEUMANN; SCALICE, 2015). Os recursos produtivos são máquinas, equipamentos e dispositivos utilizados nos processo de fabricação para transformar os materiais, de forma a agregar valor e atingir os objetivos esperados pelo empreendimento.

A segunda atividade está estritamente relacionada a terceira: Engenharia de Processo de Negócio (EPN). Essa etapa é compreendida pela utilização de instrumentos de ação para organização, através da identificação e representação dos processos existentes, cujo objetivo é o aperfeiçoamento de um modelo de processo.

A EPN está estruturada nas atividades conhecidas como mapeamento, representação e modelagem de processos. O mapeamento é fundamental para identificar os processos essenciais. A representação é necessária por possibilitar uma análise sistêmica de cada processo enquanto que, a modelagem é o meio que as empresas utilizam para melhorar seus processos, analisando sua performance e definindo mudanças.

Assim, tem-se uma redução nas perdas de produção, compreendidas por superprodução, espera, transporte, processamento em si, estoque, movimentação e fabricação de produtos defeituosos. Segundo Neumann et al. (2015), durante a análise de processos devem ser observados os seguintes questionamentos:

- O processo de produção proporciona vantagens competitivas em termos de diferenciação, capacidade de resposta e custo?
- O processo elimina atividades que constituem desperdício de recursos ou não agregam valor?
- O processo gera competitividade?
- O processo maximiza o valor final do produto?

A Figura 5.1 apresenta o mapeamento em fluxo do processo de produção de filamento reciclado utilizando a simbologia padrão ASME (American Society of Mechanical Engineers). Através de uma abordagem sistêmica integrativa, é possível identificar as sequências das atividades e operações e assim entender os processos essenciais da linha de produção.

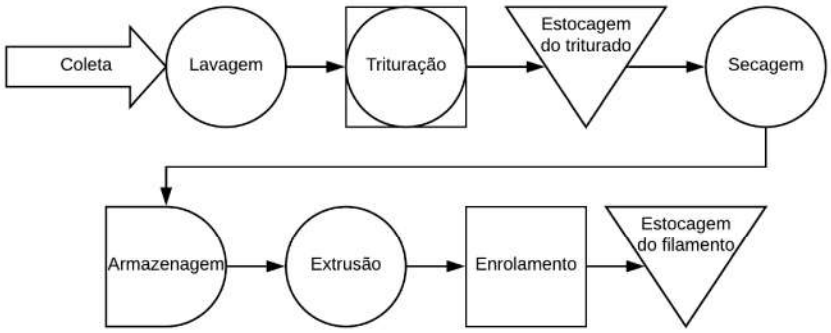


Figura 5.1: Fluxograma do sistema produtivo (Fonte: Os autores)

Do fluxograma apresentado vale ressaltar que as atividades de trituração e enrolamento envolvem a inspeção do produto, a coleta envolve o transporte do material e a secagem, extrusão e trituração são operações onde há a modificação das características do material. Das atividades apresentadas, as etapas mais críticas são o processo de extrusão, enrolamento, estocagem do filamento e a armazenagem após a secagem.

5.2 SELEÇÃO DA TECNOLOGIA DE PROCESSOS

De acordo com Neuman et al. (2015), é denominada tecnologia as máquinas, equipamentos e dispositivos que ajudam na transformação dos materiais de forma a agregar valor e atingir os objetivos estratégicos do negócio. Para a seleção da tecnologia é necessário entender as precedências e compatibilidades entre processos de fabricação, custos fixos e variáveis, taxas de produção, prazos de entrega.

Na hora da seleção, como definido por Neumann et al. (2015), são necessárias algumas decisões chave: "tomada de decisão sobre o que comprar e o que produzir, sobre a intensidade de capital necessário, analisar a adaptação ao conjunto de máquinas e equipamentos em operação, a organização do trabalho e seus aspectos ergonômicos". Ao final dessa etapa, deve ser especificado o detalhamento dos processos, equipamentos, mão de obra e matérias-primas.

Dentre os tipos clássicos de tecnologia especificados por Neuman et al. (2015), a linha de produção encaixa-se na Tecnologia de Processamento de Materiais e para sua organização devem ser analisados o modo como os materiais são movidos fisicamente e como os sistemas de manufatura são organizados.

Segundo Black (1997, apud. Neuman et al. 2015) a tecnologia de fabricação afeta diretamente o projeto do produto e o sistema de manufatura, o modo como o sistema é controlado, o tipo de pessoas que serão contratadas e os materiais que podem ser processados.

No momento da decisão da tecnologia de produção é necessário ponderar o grau de automação dos processos. Um maior grau de automação dos processos geralmente é acompanhado de um ganho significativo na lucratividade, entretanto o investimento é consideravelmente maior. No processo de seleção é necessário levar em consideração principalmente as dimensões econômicas e técnicas da tecnologia, entretanto ainda merecem destaque os critérios de flexibilidade da produção, confiabilidade e estabilidade do processo e questões socioambientais.

Durante a seleção individual dos equipamentos deve ser levado em consideração o investimento inicial, a taxa de produção, a qualidade da produção, as exigências de mão de obra, as exigências de instalação, manutenção, obsolescência e a necessidade de se manter estoques.

Embora cada situação tenha um conjunto específico de peculiaridades, o processo de tomada de decisão envolve um conjunto básico de etapas:

- 1ª etapa - Definir o problema, identificando os objetivos;

- 2ª etapa - Coletar informações necessárias para conhecer o problema detalhadamente;
- 3ª etapa - Buscar alternativas;
- 4ª etapa - Avaliar as alternativas e selecionar a que melhor se adapta;
- 5ª etapa - Implementar a monitorar a alternativa escolhida;
- 6ª etapa - Avaliar os resultados e fazer ajustes.

Desse modo, a tecnologia de fabricação selecionada, quanto ao grau de automação, será a de células flexíveis de manufatura. Essa tecnologia baseia-se em unidades de fabricação independentes constituídas pela combinação de uma ou várias máquinas, no caso serão utilizadas máquinas com baixo grau de automação onde prevalecerão equipamentos eletromecânicos, se fazendo necessária a manipulação por um operador qualificado. O termo flexível está associado à possibilidade de alterar a fabricação através da mudança de alguns parâmetros, assim possibilita a produção de filamentos de diferentes matérias e propriedades dada a demanda futura.

Desse modo será necessária a seleção de uma máquina extrusora capaz de processar PET e PLA, uma máquina trituradora de plástico, um forno, uma caixa hermética para armazenagem do polímero secado, uma balança, um tanque para lavagem do material além de equipamentos auxiliares e de segurança.

5.3 DEFINIÇÃO DA CAPACIDADE INSTALADA

A capacidade instalada determina a quantidade total de produtos que um sistema deve ser capaz de produzir ao longo de um período específico, podendo ser projetado para horizontes de longo, médio ou curto prazo. A decisão de implantação de uma unidade produtiva repercute no empreendimento durante um longo período de tempo, sendo necessário um estudo adequado da demanda para o futuro (NEUMANN; SCALICE, 2015).

A sequência de decisões para o planejamento e controle da produção envolve três etapas, segundo Neumann et al. (2015):

- 1ª etapa - Entender e medir a demanda visando ainda prever futuras flutuações e o grau da capacidade de suprir essas flutuações;
- 2ª etapa - Identificar as estratégias para lidar com a flutuação futura de demanda;
- 3ª etapa - Escolher qual a abordagem mais adequada para o momento e estar ciente de que esta talvez não seja tão boa futuramente.

Para o dimensionamento da capacidade produtiva, durante a primeira etapa, deve ser estimado o volume de produção efetivo para o qual a unidade deve ser projetada e em qual escala essa capacidade deve estar disponível no tempo. Assim, as pesquisas de mercado e as demandas a longo prazo são imprescindíveis e influenciam diretamente no dimensionamento da capacidade produtiva, nos investimentos iniciais e no custos de operação. Ao se analisar as pesquisas de mercado, deve ser dada atenção ao tempo de persistência da demanda em questão, prever declives, estimar duração e amplitude dos ciclos de demanda.

O Planejamento do Controle de Capacidade (PCC) deve ser realizado para longo, médio ou curto prazo, e tem como objetivo controlar e reagir às flutuações da demanda real no momento da ocorrência. Segundo Slack (202, apud. Neumann et al., 2015) as etapas do PCC são: medir níveis agregados de demanda e capacidade para o período de planejamento; identificar as políticas de capacidade que podem ser adotadas em repostas as flutuações e, por fim, escolher a política de capacidade mais adequada.

Um PCC a longo prazo (3 a 5 anos) deve se preocupar em alocação de recursos que, uma vez instalados, pode ser difícil, ou até mesmo impossível, alterá-los sem gerar custos significativos, sendo portando de grande risco. Porém, quando essa alocação de recursos é bem embasada nas estimativas de mercado as chances de sucesso são grandes. Já o PPC de médio prazo (mensal ou trimestral) apresenta certa flexibilidade, onde a capacidade instalada pode variar em razão de contratações, demissões, novas ferramentas, aquisição de equipamentos e subcontratações. O PCC de curto prazo (diário ou semanal) envolve ajustes para eliminar a variação entre produção planejada e real, sendo, portanto o mais adaptativo às flutuações de mercado.

Para a determinação do nível ótimo de capacidade deve-se desenvolver alternativas para os ciclos de demanda pautadas na necessidade de introdução de flexibilidade ao sistema e estruturar a decisão em uma abordagem global, explicitando os custos fixos e variáveis da produção. Assim, tornam-se possíveis formas de expansão da capacidade produtiva dada a necessidade.

O balanceamento da capacidade compreende que todas as operações são formadas por micro operações, as quais apresentam uma capacidade produtiva própria que deve ser homogênea, ou seja, para que uma rede opere de forma eficiente é necessário que todas as suas etapas tenham a mesma capacidade produtiva (NEUMANN; SCALICE, 2015).

A definição da capacidade produtiva da linha de reciclagem foi determinada a partir da análise de mercado apresentada no Capítulo 2. Onde, através das pesquisas realizadas junto aos laboratórios de prototipagem de Brasília, foi possível estimar o volume do consumo mensal de filamento. Aqui se torna importante a diferenciação de volume de produção e capacidade produtiva: o volume de produção diz respeito a quantidade bruta produzida que pode ser menor ou igual a capacidade de produção. Dessa forma, foi estimado um volume de produção de 80kg de filamento mensal, porém o capacidade de produção da linha será de 150 kg por mês. Dessa forma espera-se ser capaz de suprir as flutuações da demanda do mercado e ainda projetar uma linha de produção de baixo custo.

5.4 ANÁLISE DE MERCADO

A análise de mercado é um processo de capitação de informações sobre o mercado que um determinado negócio irá atuar, a fim de estimar se esse empreendimento será bem ou mau sucedido. Ela estima o mercado atual e o futuro do produto a ser produzido e/ou comercializado, o potencial do público-alvo, relação do produto com os fornecedores e o posicionamento da concorrência. Mesmo que esse projeto não seja uma proposta de empreendimento, a análise de mercado irá permitir estimar a demanda de filamento que os laboratórios de Brasília têm, além de fornecer informações sobre a quantidade de refugos de impressão que são gerados por esses laboratórios.

O objetivo da análise de mercado no estudo de implantação de uma linha de produção de filamento é levantar características sobre o mercado de produção e consumo de filamento para impressão 3D. Dentro do mercado de produção se encontra empresas concorrentes que produzem e vendem filamentos de impressão 3D, sejam eles reciclados ou não e o mercado que fornece material de base para produção de filamento. Por mais que a ideia de sustentabilidade seja o futuro para o equilíbrio ecológico do planeta, um filamento provindo de material reciclado só será consumido se possuir boa propriedade para impressão e um preço competitivo com o do mercado concorrente. Por isso, foram avaliados tanto os filamentos feitos com material reciclado, quantos os filamentos feitos de material não reciclado. Outro fator importante é o material de base provido pelo mercado fornecedor. Esse material, na produção do filamento, influencia na qualidade e no preço final do produto. Já o mercado consumidor é o que determina as expectativas, necessidades, aceitação ou rejeição de um produto. Por isso, é importante entender se existe a demanda, vontade ou interesse dos consumidores de adquirirem filamento de material reciclado.

Para essa análise de mercado foi elaborado um questionário que foi distribuído para as principais empresas de prototipagem com impressora 3D de Brasília, ou seja, o possível mercado consumidor. Com isso foi possível definir se os consumidores possuem interesse no filamento reciclado, quais são os principais filamentos que as empresas consomem, de quais empresas são adquiridos esses filamentos, a quantidade mensal de filamento consumida e descartado.

5.4.1 ANÁLISE DO SETOR

A análise do setor de reciclagem de plásticos é imprescindível para a consolidação do empreendimento. Através dessa análise é possível perceber a situação atual de mercado e realizar projeções para o futuro.

O índice de reciclagem de resíduos plásticos apresentou uma retração no período de 2014 e 2015, como pode ser observado na Figura 5.2, devido a fraca demanda de um período recessivo da economia brasileira. Entretanto, seu valor voltou a crescer em 2016 atingindo 25,8% com a indústria produzindo 550 mil toneladas de resíduos reciclados, um crescimento de 10% quando comparado com o ano anterior.

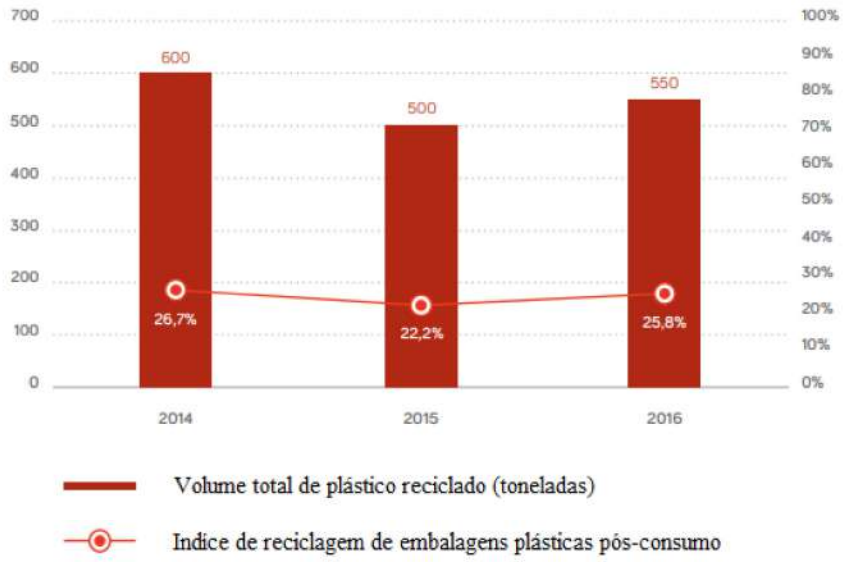


Figura 5.2: Evolução do consumo aparente e indíce de reciclagem de plásticos (Fonte: ABIPLAST).

De acordo com a ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), atualmente existem no Brasil 1061 empresas recicladoras de materiais poliméricos, entretanto espera-se que esse número seja muito maior, pois estima-se que apenas 22% das empresas recicladoras possuem CNPJ. O Distrito Federal apresenta ainda uma baixa capacidade produtiva de material reciclado, uma vez que existem apenas 8 empresas que realizam essa atividade. A Figura 5.3 apresenta o crescimento das empresas recicladoras de plástico nos últimos anos.

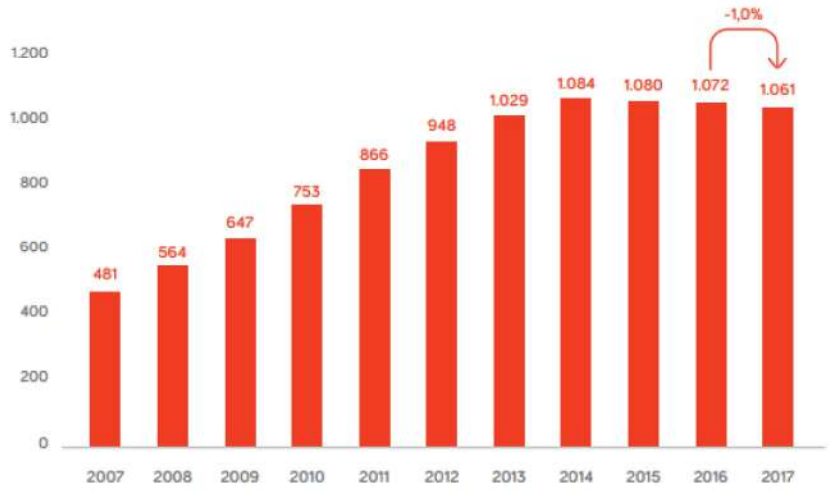


Figura 5.3: Empresas recicladoras de plástico no Brasil (Fonte: ABIPLAST).

Através do gráfico é possível perceber um aumento no número de empresas recicladoras até o ano de 2014, e desde então o número cai gradativamente. Entre 2016 e 2018 a queda foi de 1,1%, esse índice demonstra que o mercado de reciclagem talvez não esteja favorável. Entretanto, analisando a Figura 5.4, que demonstra a quantidade de empregos na indústria de reciclagem de plásticos, observa-se um aumento de 3,2% no ano de 2018 em relação a 2017, demonstrando assim que a demanda por matéria reciclada está em crescimento mesmo que a quantidade de empresas recicladoras tenha diminuído.

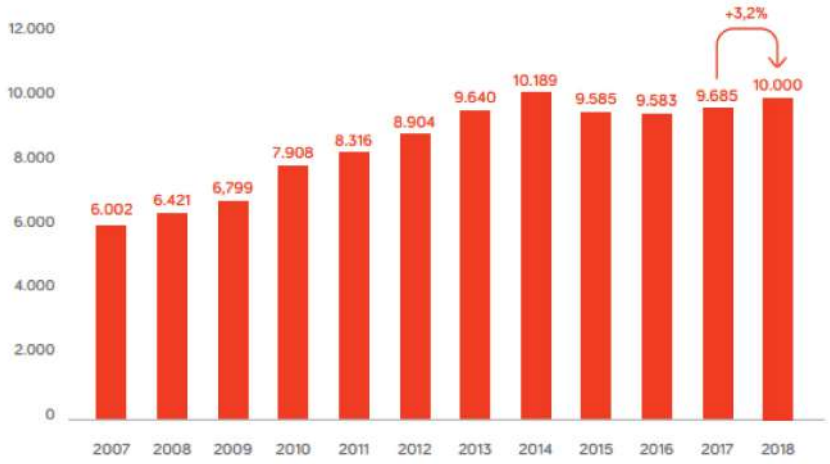


Figura 5.4: Empregos gerados pelo ramo da reciclagem de plásticos (Fonte: ABIPLAST).

Além do mercado de reciclagem, ainda é necessário avalizar a situação do mercado de impressão 3D. De acordo com dados da IFI CLAIMS Patent Services, que em 2017 divulgou um relatório indicando o aumento na solicitação de patentes no mundo, revelou um aumento de 35% na solicitação de patentes para fabricação aditiva desde 2013, crescimento anual médio de 8,75%.

Dados disponibilizados pela IDC Brasil (International Data Comporation) revelam valores ainda mais satisfatórios: 24,1% de crescimento anual a partir de 2017 chegando a movimentar R$ 35,4 bilhões em 2020. O Fórum Econômico Mundial publicou, em 2018, o relatório "O Futuro do Trabalho", onde estimou-se que, até 2022, 49% das empresas brasileiras adotem a fabricação aditiva em sua linha produtiva.

Diante das informações apresentadas, conclui-se que o mercado de impressão 3D apresenta crescimento indiscutível. A tecnologia de fabricação aditiva está cada vez mais presente no cotidiano e, juntamente com as perspectivas de reciclagem de plástico e um mercado consumidor cada vez mais ecologicamente exigente, o setor em questão apresenta-se como uma oportunidade favorável de sucesso.

5.4.2 ANÁLISE DO SEGMENTO DE MERCADO

A identificação do segmento de mercado consiste em discriminar o público alvo de um negócio. Ou seja, essa análise se baseia na determinação do grupo de possíveis consumidores a partir das suas preferências. Esse grupo possui necessidades e desejos comuns e que farão o foco de venda da empresa. Assim, com essa identificação, é possível que o negócio se posicione de acordo com seu mercado, o que colabora para o aumento das vendas e assertividade nas ações estratégicas.

O segmento de mercado que será trabalho nesse projeto é o de prototipagem com impressão 3D na cidade de Brasília - DF. Como pode ser observado na Figura 5.5, as empresas demonstraram interesse em filamento de material reciclado de PLA, ABS e PET. Entretanto, houve uma rejeição maior para o filamento de ABS reciclado. Esses dados validam a adesão do mercado a um produto sustentável e torna plausível a comercialização do produto nesse segmento de mercado. Portanto, foi escolhida a produção de filamento reciclado de PET e PLA pela maioria das empresas terem demonstrado interesse nesses produtos. Outro fator que desfavoreceu a reciclagem do ABS é que durante seu processo de aquecimento é liberado gases tóxicos que trazem risco a saúde.

Figura 5.5: Interesse por filamento reciclado em Brasília (Fonte: os autores).

5.4.3 MERCADO CONSUMIDOR

Esse mercado representa o conjunto de pessoas ou organizações que procuram bens ou serviços que um negócio vende para satisfazer suas necessidades. Essa análise deve responder algumas perguntas como: quem é o possível comprador do produto? Quanto o consumidor está disposto a pagar? Porque ele está comprando? Qual a frequência da compra? Com base nas respostas a área de marketing da empresa conseguirá elaborar melhores estratégias para posicionar o produto ou a marca em relação ao mercado. As questões levantadas foram respondidas com um questionário aplicado a nove empresas de prototipagem de Brasília. O gráfico da Figura 5.6 mostra que as empresas que responderam o questionário utilizam com mais frequência em seus centros de prototipagem filamentos de PLA, ABS e PETG.

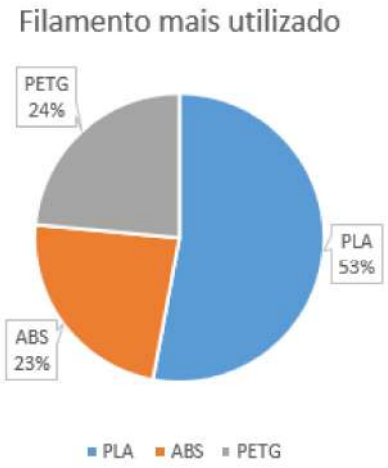


Figura 5.6: Filamentos mais utilizados em Brasília (Fonte: os outores).

Sabe-se então, que a preferência do mercado consumidor é sobre esses tipos de filamentos. Além disso, como pode ser visto na Figura 5.7, as empresas demonstraram que as características mais importantes para compra de filamento são: facilidade de impressão, acabamento, resistência e custo. Com esse levantamento de dados, pode-se definir que o filamento proposto nesse projeto tem que ser equiparável aos filamentos comerciais de PLA e PETG nas características que foram definidas mais importantes pelo mercado consumidor.

Figura 5.7: Propriedades importantes que devem apresentar os filamentos (Fonte: os autores).

A Figura 5.8 demonstra a quantidade de filamento utilizada pelos centros de prototipagem em Brasília. Pode-se concluir que totalitariamente a demanda por filamento é de no máximo 100 kg por mês, que são utilizados de 0 a 5kg por mês na maioria dos laboratórios. Nesse estudo não foi levantado as residências que possuem impressora que também são possíveis compradoras do produto.

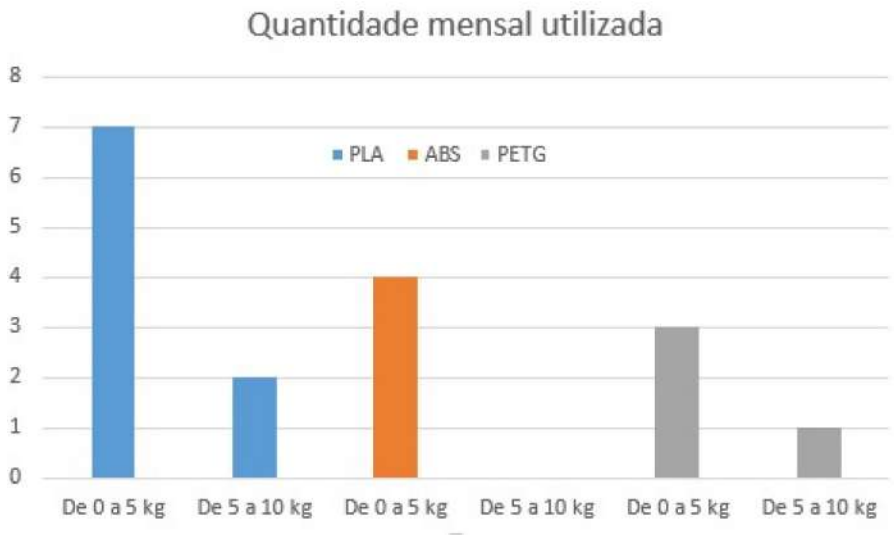


Figura 5.8: Quantidade mensal comprada pelos laboratórios/empresas de prototipagem (Fonte: os autores).

5.4.4 MERCADO FORNECEDOR

O mercado fornecedor se caracteriza por ser aquele que supre o negócio com insumos e serviços para seu funcionamento. Dentro desse estudo alguns critérios devem ser analisados e avaliados, como: quais os principais fornecedores? Onde estão localizados e qual sua procedência? Qual prazo mínimo de entrega? Uma boa análise de fornecedores traz subsídios para um bom plano de produção, o qual poderá estimar os custos de produção e criar estratégias de estoque e preço de venda.

A proposta se baseia na produção de filamentos de PLA a partir dos resíduos recicláveis advindos de descarte de impressão do próprio mercado consumidor. A Figura 5.9 apresenta quais os principais destinos do descarte de prototipagem. Percebe-se que a maior parte do descarte é jogada no lixo (45%), ou seja, não passa por nenhum processo de reaproveitamento. 33% dos laboratórios pesquisados alegam fazer coleta seletiva do material, demonstrando interesse pela destinação correta do lixo, porém esse

resíduo não é reaproveitado da maneira correta uma vez que as recicladoras de Brasília não estão aptas a reciclagem PLA e ABS. A quantidade de matéria descartada determinará a quantidade de filamento produzido, de acordo com a Figura 5.9, revela que, dentre os espaços pesquisados, há uma produção mínima de 9kg de resíduos por mês e máxima de 27kg. A utilização desse material é vantajosa por apresentar custos apenas com o transporte, porém a produção fica diretamente dependente dos resíduos, assim a produção de filamento de PET deverá ser o principal produto comercializado.

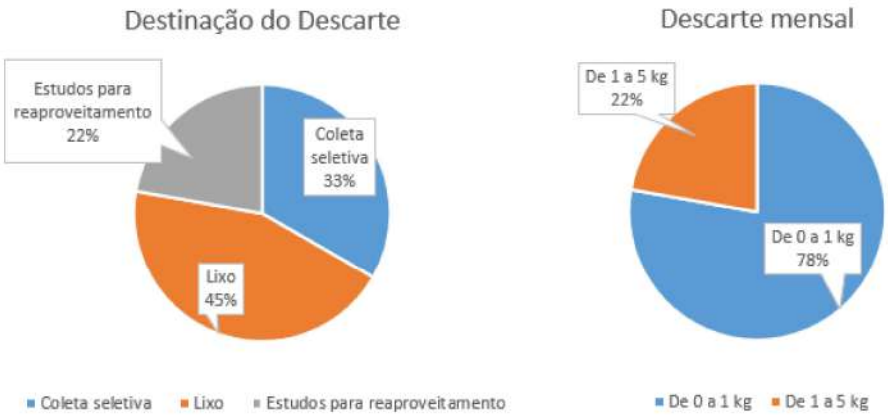


Figura 5.9: Destinação e quantidade de resíduos de imprssão 3D em Brasília (Fonte: os autores).

5.5 VIABILIDADE TÉCNICA

O conjunto das informações fornecidas nessa seção permitirá fazer uma projeção da quantidade de produção que o núcleo de reciclagem será capaz de fornecer, assim como as necessidades técnicas, de segurança, equipamentos e estrutura para seu funcionamento. O processo de produção de filamento está esquematizado na Figura 5.1. Assim sendo, é possível ter uma estimativa técnica para criação de um laboratório com uma célula de produção de filamento.

O plano de produção, faz parte da viabilidade técnica e está dividido em cada etapa da célula de produção, apresentando assim, uma descrição dos equipamentos, da estrutura física e elétrica e dos quesitos de segurança para funcionamento do laboratório de reciclagem.

5.5.1 COLETA

Como visto, a etapa de coleta e limpeza antes do reprocessamento do polímero pós consumo são importantes para separação dos tipos de plásticos que serão reprocessados e principalmente para retirada das impurezas presentes nos materiais coletados. Durante a impressão de modelos sólidos, é comum ter descarte de material. Os principais motivos são falhas na impressão que inviabilizaram a utilização da peça ou impressão de estruturas que dão suporte para a peça principal da impressão. Conforme a pesquisa de mercado realizada, os maiores refugos de impressão 3D em Brasília são de PLA. Sabe-se que a quantidade de refugo não é grande o suficiente para fabricação de filamento em larga escala. Entretanto, o projeto não visa produzir grandes quantidades e sim criar a possibilidade de reutilização de um material que seria descartado, a fim de aprimorar o suprimento de matéria prima das empresas de prototipagem.

Assim sendo, o material a ser utilizado para a produção de filamento de PLA será do refugo das impressões provido dos laboratórios de prototipagem da UnB e pelas possíveis empresas parceiras do laboratório de reciclagem. Utilizar os restos da impressão é uma vantagem, pois não gera custos na aquisição da matéria prima. Além disso, é possível estabelecer um processo de separação e coleta dentro do laboratório de prototipagem. Tal fato adiantaria um processo dentro do núcleo de reciclagem.

Desse modo, a produção de filamento de PLA será limitada pela quantidade de resíduos fornecidos pelos laboratórios. De acordo com a pesquisa de mercado, essa quantidade é de aproximadamente 10

quilos mensais que resulta em aproximadamente 13 litros de volume de material. Os resíduos poderão ser recolhidos mensalmente através de um canal de coleta estabelecido com os centros de prototipagem e serão guardados em caixas organizadoras de 20L, Figura 5.10 e estocados em estantes de aço, Figura 5.11. Cada estante tem capacidade para armazenar 10 caixas, o que resulta em uma capacidade de 200 litros de estoque por estante. Os resíduos providos pelos laboratórios serão compostos de cores variadas, portanto é necessária a separação desse material por cor para evitar mistura de coloração no processo de extrusão.

Figura 5.10: Caixa organizadora com capacidade volumétrica de 20 litros

Figura 5.11: Estante de aço para estocagem de materiais

Para a produção de filamento de PET será adquirido PET granulado de empresas recicladoras do Distrito Federal. As empresas fornecedoras submetem o PET à lavagem com detergente e água, entretanto, para garantir a qualidade do produto final, deverá ser realizada outra lavagem no local de fabricação. O maquinário utilizado na célula de produção também possibilita a produção de filamento através da aquisição de matéria prima virgem (vendidas geralmente em sacos de 1000kg), sendo esta a opção de menor custo quando comparada a compra do filamento pronto com o fornecedor. Porém, aumentaria o custo de produção, pois, para esse cenário, o custo da matéria prima é maior, se comparada à reciclada. Por outro lado, esse material estaria livre de contaminantes, o que dispensa a necessidade de limpeza. A Tabela 10 mostra os parâmetros mínimos para a reutilização do PET e PLA.

Tabela 10: Requerimentos mínimos do PET e PLA pós-consumo para reciclagem (INCARNATO et al., 2000; ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; AL-ITRY; LAMMAWAR; MAAZOUZ, 2012),

Propriedades	**PET**	**PLA**
Viscosidade	>0,70 mL/g	79 mL/g
Tm	240 °C	168 °C
Concentração de água	<0,02 wt%	<0,3 wt%
Tamanho do floco	0,4 <D <8mm	0,4<D<15mm
Concentração de metal	<3ppm	-
Concentração de PVC	<50ppm	-
Impurezas (sugeira/cola)	<10ppm	<5ppm

Como a rotatividade de material não será tão grande, ou seja, tanto os refugos providos, quanto os granulados obtidos pelas recicladoras terão que ser estocados. Por isso, o material será armazenado nas estantes de aço. Uma boa organização do estoque de matéria prima permite melhor conhecimento do volume de polímeros que podem ser reprocessados. A Tabela 11 apresenta os resumos de aquisição e estimativa de produção mensal de filamento.

Tabela 11: Aquisição de estimativa de produção mensal.

	Quantidade	**Volume**	**Estimativa de produção**	**Perda (%)**
PLA	10 kg	$12,4L$	8 kg	20%
PET	100 kg	$138L$	80 kg	20%

5.5.2 LIMPEZA

Após a coleta e separação deve ser realizado o processo de lavagem. Tal etapa é importante para a retirada de contaminantes que implicam em degradação polimérica durante o processo de extrusão. Para a lavagem é necessária a aquisição de um tanque ou lavadora que tenha uma capacidade volumétrica acima de 20 L e que possibilite o manuseio dos plásticos que serão lavados. A lavadora recomendada pode ser observada na Figura 5.12 e suas especificações estão listadas na Tabela 12.

Figura 5.12: Lavadora recomendada (KENNEDY, 2019)

Tabela 12: Especificações da lavadora

Reservatório	**Tensão**	**Vazão**	**Potência**	**Pressão**
22 L	220 V	27 L/min	34 W	2,5 mca

Para lavagem do PET, deve ser garantida a ausência de PP nas amostras. Todo o material deve ser submergido em água, pois assim o PP irá flutuar por apresentar densidade menor que à água, as amostram que flutuarem devem ser então retiradas. As amostras lavadas devem ficar de molho em água com sabão neutro durante aproximadamente 10 minutos. Por fim, as amostras devem ser enxaguadas com água corrente. A lavadora selecionada opera com uma moto-bomba fornecendo água com uma pressão de 2,5 mca, o que ajuda a retirar resíduos de sabão e outros contaminantes.

Cada lote a ser lavado deve ser de 20L, que representam 24,8 kg de PLA ou 27,6 kg de PET. Os lotes, após lavados, devem ser reservados em caixas de 20 litros e estocadas em prateleiras com identificação. Não se deve realizar a estocagem do material seco, pois, devido ao caráter higroscópico, irá reabsorver a umidade perdida na secagem.

5.5.3 TRITURAÇÃO

O processo de trituração é essencial para que se obtenha uma melhor homogeneização no processo de extrusão. De acordo com a literatura, e exposto na Tabela 10, existe um tamanho recomendado do grão a ser extrudado e a máquina trituradora deve ser capaz de triturar nas dimensões necessárias. A isometria dos flocos acomoda melhor o material na extrusora e, consequentemente, implica numa fusão mais uniforme.

É importante que o material que virá a ser triturado deva ser composto apenas de um único polímero, pois a mistura de polímeros na etapa de trituração impedirá sua diferenciação, gerando um filamento resultante da mistura de polímeros que na maioria das vezes não são compatíveis e até mesmo reagentes entre si.

Para a seleção da máquina trituradora primeiramente foi levantada a capacidade produtiva da máquina. Espera-se a produção mensal de 88kg de filamento que resultam na necessidade de processamento de 110 kg de material, resultado então em uma produtividade de aproximadamente 1kg/h. Para essa estimativa foi considerado o funcionamento da máquina por 6 horas durante 20 dias. Após a definição da produtividade mínima da máquina, partiu-se para o selecionamento do equipamento.

Realizou-se uma pesquisa de mercado para levantar a máquina que atenderiam as necessidades. Como o setor de reciclagem de plásticos opera com grandes produtividades, as trituradoras comerciais encontradas apresentavam capacidade produtiva em média de 600 kg/h, superando em muito as demandas do laboratório. Entretanto, a plataforma PreciousPlastic.com disponibiliza uma trituradora com capacidade produtiva de 5 kg/h de porte pequeno, como pode ser observado na Figura 5.13. A Tabela 13 especifica os parâmetros técnicos da máquina.

Figura 5.13: Tituradora Precious Plastic (HAKKENS, 2019)

Tabela 13: Especificações técnicas da trituradora

Produtividade	**Tensão**	**Potência**	**Rotação**	**Lâminas Cortantes**
5 kg/h	380 V	1,5 kW	70 rpm	Aço Inox 304

A trituradora apresenta uma caixa de lâminas rotativas em aço inox responsáveis pela trituração do polímero onde a dimensão do triturado é definido por uma tela de aço perfurada de 5mm, localizada abaixo das lâminas, assim o polímero que está sendo triturado permanece na trituradora até atingir dimensões que o façam passar pelos orifícios da tela, Figura 5.14. A tela ainda pode ser substituída caso sejam necessários grãos menores.

Figura 5.14: Caixa de lâminas trituradora (HAKKENS, 2019)

A quantidade que será triturada será a mesma que na etapa de lavagem, que será de lotes de 20 litros de material. A Tabela 14 apresenta o tempo de trituração para cada polímero, é importante o levantamento desse parâmetro para a estruturação completa do plano de produção.

Tabela 14: Tempo de trituração.

	Volume	**Peso**	**Tempo**
PLA	20L	24,8 kg	5h
PET	20L	27,6 kg	5,5h

5.5.4 SECAGEM

O processo de secagem é necessário para a retirada da água das amostras, os polímeros PLA e PET são higroscópicos e, portanto apresentam uma grande capacidade de absorver umidade da atmosfera. A presença de umidade no polímero durante a extrusão gera um filamento imperfeito, onde o problema mais comum é a presença de bolhas e variação na dimensão do produto.

A secagem deve ser realizada em um forno hermético com controle preciso de temperatura para que não ocorra degradação térmica durante o processo. A Tabela 15 apresenta os parâmetros de secagem para os polímeros que serão reciclados.

Tabela 15: Parâmetros de secagem (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000).

	Temperatura	**Tempo**	**Peso das amostras**
PLA	50 °C	2,5h	10 kg
PET	120°C	3,0h	18 kg

Conforme os estudos apresentados no capítulo 3 percebe-se que o polímero não deve ter um longo tempo de secagem dentro do forno e não deve ficar exposto à atmosfera por longos períodos, devido a sua capacidade de reabsorção de umidade, portanto é necessário que após a retirada do forno o polímero deva ser submetido a extrusão o mais breve possível, o que não deve extrapolar um tempo de 30 minutos. (GOUISSEM; DOUIBI; BENACHOUR, 2014).

Para a realização da secagem deve ser adquirida uma estufa que apresente um controle exato da temperatura. Buscou-se no mercado estufas que atenderiam a demanda, e portanto optou-se por uma estufa de 13 litros da fabricante SolidSteell. A estufa selecionada pode ser observada na Figura 5.15 e suas especificações apresentadas na Tabela 16. O volume da estufa foi definido de acordo com a capacidade de produção diária da extrusora de 18 kg por dia, desde que mantenha-se ligada por 6h, portando as amostras secadas serão extrudadas no dia seguinte.

Figura 5.15: Estufa de 13 litros (VITCHLAB, 2019)

Tabela 16: Especificações técnicas da estufa.

Volume	**Precisão do Sistema**	**Alimentação**	**Potência**	**Dimensões**
13 L	+/- 1°C	220V	550 W	43x36x36 cm

O intervalo entre a secagem e a extrusão é um ponto crítico do processo de extrusão, pois se o polímero permanecer muito tempo fora da extrusora reabsorverá toda a umidade perdida. Portanto, para garantir a qualidade do material até o momento da extrusão, será necessária a aquisição de um dessecador a vácuo, onde o material seco será armazenado com o intuito de impedir o ganho de umidade. Selecionou-se um dessecador laboratorial equipado com bomba a vácuo de 13 litros da fabricante Solab, o equipamento possibilita a armazenagem de toda uma remessa de secagem para futura extrusão. A Figura 5.16 representa o dessecador selecionado e a Tabela 17 apresenta suas especificações técnicas.

Figura 5.16: Dessecador de 13L (SOLAB, 2019)

Tabela 17: Especificações técnicas do dessecador.

Volume	**Alimentação**	**Potência**	**Dimensões**
13 L	220V	367 W	285x330x440 mm

5.5.5 EXTRUSÃO

Baseando-se nos estudos apresentados no capítulo 5 (Extrusão Reativa) que relacionavam condições e extrusão com as propriedades do polímero a ser reciclado por extrusão reativa, determinou-se o perfil de temperatura expresso na Tabela 18 de acordo com (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). A rotação da máquina será mantida em 40 rpm, assim como realizado por L. Incarnato et al. (2000) Uma atenção extra deve ser dada no momento da alimentação. Caso o polímero derreta antes de adentrar o cilindro o funil ficará entupido o que causará paralização do processo de extrusão para que seja dada a manutenção.

Tabela 18: Parâmetros de extrusão de polímeros (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000)

Polímero	Zona de Alimentação	Zona de Transição	Zona de Mistura	Zona Final	Rotação
PLA	140ºC	190 ºC	180 ºC	180 ºC	40 rpm
PET	270 ºC	290 ºC	265 ºC	265 ºC	40 rpm

Deve então ser selecionada uma extrusora para a produção do filamento. De início foi realizado um levantamento de extrusoras disponíveis no mercado. A marca LGMT comercializa uma linha completa de produção de filamento - extrusora, calha de resfriamento, puxador e bobinador- com produtividade máxima de 5kg/h, entretanto o valor do investimento é muito alto, impossibilitando assim a aquisição. As extrusoras disponíveis no mercado são muito grandes, necessitando de um grande espaço para sua instalação isso, levando em consideração a necessidade de instalação de sistemas de ar pressurizado e de vazão de água para o resfriamento do filamento. A aquisição desses equipamentos inviabilizaria o negócio.

A plataforma PreciousPlastic disponibiliza uma extrusora semi-industrial e com valor acessível. Por ser uma plataforma online mundial, há acesso a amplas informações sobre o funcionamento, produtividade e manutenção da máquina, viabilizando assim sua aquisição. A Figura 5.17 apresenta a extrusora selecionada e as Tabelas 19 e 20 apresentam as informações técnicas relevantes no processo de extrusão.

Figura 5.17: Extrusora (HAKKENS, 2019)

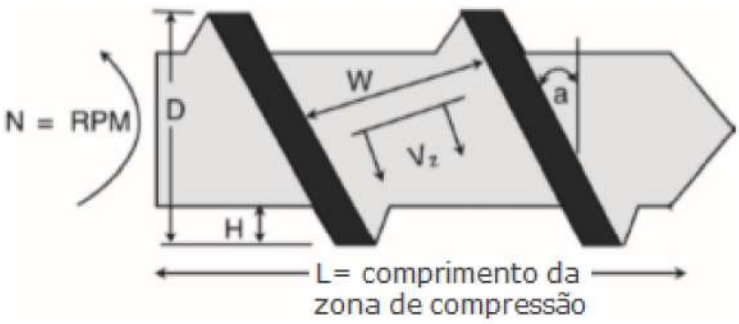
Tabela 19: Especificações técnicas da extrusora.

Zonas de Aquecimento	**Razão de Compressão**	**Potência**	**Dimensões**
4	3:1	380V	1017x1115x500 mm

Tabela 20: Parâmetros técnicos do fuso extrusor.

D	**L**	**N**	**W**	**H**	α
25,8 mm	610 mm	40 rpm	19 mm	4,6 a 1,4 mm	12º

Com a finalidade de melhorar a compreensão a Figura 4.17 é aqui novamente apresentada.



Durante o processo de extrusão os polímeros estarão sujeitos a degradação térmica e, portanto, devem ser utilizados extensores de cadeia para o melhoramento do filamento produzido. Para reciclagem do PET é recomendada a utilização de extensor de cadeia inferior a 0,75%w.t, sendo o valor mais indicado 0,6%w.t. (INCARNATO et al., 2000). Para a reciclagem do PLA, o extensor de cadeia que demonstrou melhores resultados foi o Joncril ADR4368, que deve ser utilizado na proporção de 0,6%w.t (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015).

Tabela 21: Parâmetros de utilização do extensor de cadeia

Polímero	**Extensor**	**Proporção de utilização**
PET	PMDA	0,6 wt%
PLA	Joncryl ADR 4368	0,6wt%

A mistura entre extensor de cadeia e polímero a ser reciclado deve ser realizada inicialmente fora da extrusora somente misturando a quantidade de polímero com o extensor de cadeia. Posteriormente, a mistura deve serão colocada na extrusora para a continuação do processo. A seguir será apresentado os cálculos da capacidade produtiva da máquina extrusora que irão determinar a produção máxima do empreendimento.

Par a determinação da produção da extrusora foi utilizada a metodologia validada por Tapia et al. (2004) comentada no Capítulo 6 - Extrusão Reativa, os cálculos foram realizados somente para o PET por ser o polímero que mais será utilizado para a produção de filamento. A produção da extrusora é determinada pela subtração dos fluxos de arrasto (Equação 4.4) e fluxo de retorno (Equação 4.5), Equação 6.3. A viscosidade do derretido foi determinada utilizando-se a Equação 4.6, que depende a temperatura da última zona da extrusora (265ºC) e a viscosidade intrínseca (IV), que segundo Tapia et al. (2004), para o PET reciclado, é de 0,65 mL/g. A determinação da queda de pressão dentro da extrusora foi calculada através da Equação 4.7. A Tabela apresenta resumidamente os valores utilizados no cálculo bem como o resultado da produtividade obtida.

η	**ΔP**	**T**	**IV**	**L/R**	**Produtividade**
3782,7 Pa/s	1,77.10ˆ7	265 ºC	0,65 mL/g	24	3,21 kg/h

5.5.6 ENROLAMENTO

O sistema do enrolamento foi projetado para possibilitar que o filamento apresente formato uniforme e resfrie gradativamente se conformando no formato de um filamento utilizado como matéria prima de impressão 3D. Esse sistema consiste em um caminho de 8 metros que o filamento percorre ao sair pelo bico extrusor. A Figura 5.18 apresenta um esquema do sistema de enrolamento proposto que segue as seguintes etapas:

- 1 - Resfriamento por convecção forçada;
- 2 - Banho de água a temperatura ambiente;
- 3 - Aferição dimensional com micrômetro;
- 4 - Conformação mecânica por polias;
- 5 - Tracionamento controlado por Arduíno;
- 6 - Bobinamento do filamento em carretéis.

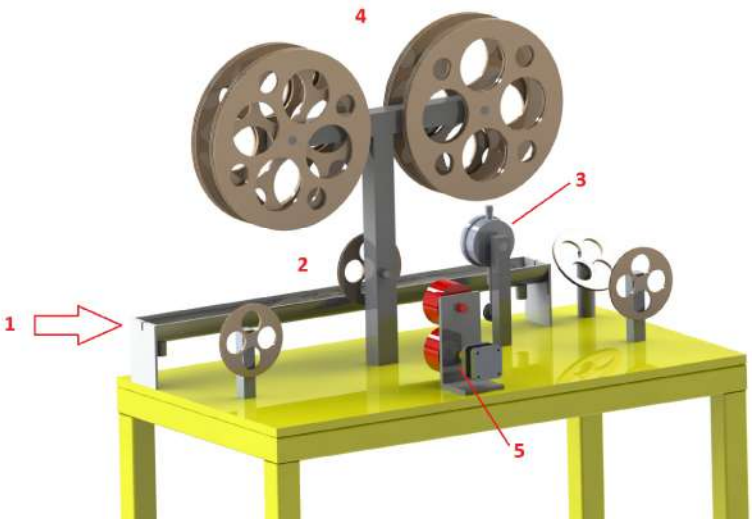


Figura 5.18: Esquema proposto para enrolamento, tracionamento, medição e bobinamento do filamento (Fonte: os autores).

Logo após a saída do filamento da extrusora o fio é resfriado, primeiramente, por um fluxo de ar forçado durante um percurso de 0,5 m e então imerso em banho de água a temperatura ambiente (25 °C) ao longo de um percurso de 0,8 m. O banho de água imediatamente depois da saída da extrusora deve ser evitado por causar o "ovalamento"do filamento.

Seguidamente ao resfriamento com água, o fio passa por um micrômetro para aferir sua tolerância. O micrômetro a ser utilizado deve possuir uma resolução mínima de 0,001mm.

Após a medida ser feita o filamento é conformado mecanicamente por um conjunto de nove polias guias com diâmetros de 200 mm e canal circular com diâmetro de 1,75, Figura 5.19. As polias guias são manufaturadas por impressão 3D utilizando como material base o PLA. O canal projetado da polia conforma o fio para que seu diâmetro se ajuste dentro dos padrões estabelecidos para impressão 3D. Para o rolamento da polia deve ser utilizado um rolamentos de esferas com dimensões 55x120x29mm.

Figura 5.19: Polia guia de PLA fabricada por impressão 3D com 200mm de diâmetro e canal de 1,75mm de diâmetro.

Todo o movimento que o fio faz através do sistema de enrolamento é provocado pelo par de rodas de poliuretano que traciona o filamento. As rodas são acionadas por um motor elétrico de 12V-36V, o movimento das polias é devido ao tracionamento imposto por rodas de poliuretano e controlado por Arduino.

Conforme a medida que é dada no micrômetro, o Arduíno envia um sinal para o motor que traciona as rodas de poliuretano fazendo com que tracione mais ou menos dependendo da medida de entrada. Assim, ao longo do processo, o filamento extrudado se conforma até obter o diâmetro esperado de 1,75 mm. Por fim, o filamento é bobinado para que possa então ser comercializado.

5.5.7 ESTOCAGEM DO PRODUTO FINAL

Ao final do processo de enrolamento o filamento sai bobinado em carreteis, como na Figura 5.20. Os carretéis de filamento possuem um diâmetro de 210mm, 90mm de espessura e uma peso de 1kg. Ao final de cada lote de extrusão, considerando o lote com 13 litros de material, será possível obter um total de 16 carreteis de filamento de PLA reciclado e 18 carreteis de filamento de PET reciclado, que serão posteriormente armazenados em caixas de papelão, Figura 5.21.

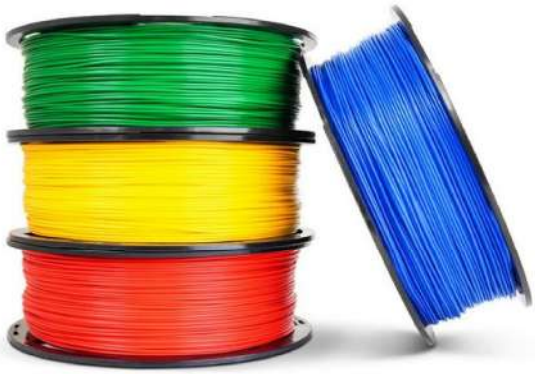


Figura 5.20: Filamento bobinado em carretel para armazenamento (SETHI3D, 2019).

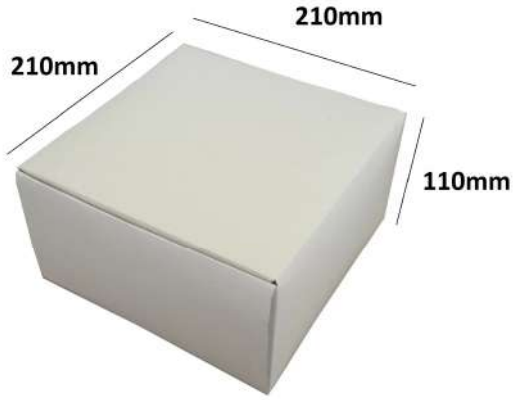


Figura 5.21: Caixa de armazenamento individual do filamento (SETHI3D, 2019).

Assim, o filamento pode ser classificado por cor e tipo de polímero para melhor organização do estoque do laboratório. Um fator umidade na estocagem de polímeros é muito importante, pois pode afetar o material que está sendo guardado. Dependendo das condições de umidade do local onde o filamento é guardado ele pode absorver umidade ou perder umidade, fazendo com que fique seco e quebradiço. Para evitar esse tipo de problema no estoque, serão utilizados pacotes de sílica dentro das caixas de papelão, a fim de evitar a absorção de água pelo polímero.

Como a quantidade de produção por cada lote é muito grande, também se faz necessário o armazenamento das caixas dos carreteis para melhor estocagem e aproveitamento de espaço no almoxarifado. Para isso, é proposto que as pequenas caixas de papelão sejam guardadas dentro de caixas de organização de 70 litros. Cada caixa tem a capacidade de armazenar 18 caixas de carretel. Essa segunda armazenagem, além de garantir melhor distribuição do espaço físico no almoxarifado, também permite

separação de lotes de 18 kg de tipos diferentes de polímeros e uma maior proteção contra o efeito da umidade.

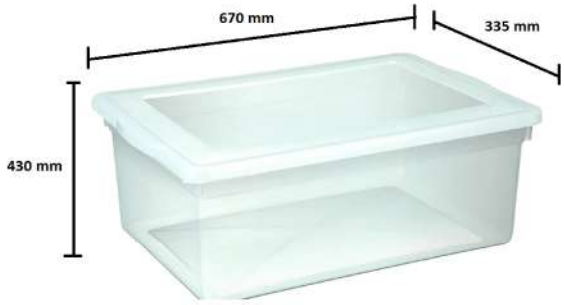


Figura 5.22: Caixa de 70L de armazenagem do filamento.

5.5.8 EQUIPAMENTOS AUXILIARES

Para que o laboratório funcione será necessário o auxilio de outros equipamentos que estão listados nessa seção. Como a produção do laboratório é dividida em lotes de 13 litros é necessário ter o controle da quantidade de material que passa por cada etapa da reciclagem. Por isso, o uso de uma balança se fez necessário. Para suprir essa necessidade, foi selecionada uma balança eletrônica da marca *Balmak*, modelo *One* com capacidade de 20kg. Essa mesma balança também terá utilidade no controle de matéria prima reciclada que entra no laboratório, o que possibilita o controle do material que será estocado.

Alimentação elétrica	Consumo	Capacidade
90-240V	0,5W	15kg x divisão 5g

Tabela 22: Especificações para a balança.

Além de ter que cuidar da mensuração dos lotes de produção e da matéria prima que chega no laboratório, também é importante medir a quantidade de extensor de cadeia que será utilizado na extrusão reativa. Sabe-se que a quantidade de extensor de cadeia utilizada é muito pequena, cerca de 6% em massa do polímero que será processado. Como os lotes de fabricação tem cerca de 13 litros isso geraria cerca de 10,8g de PMDA 9,6g de Joncryl que serão utilizados por lote de extrusão reativa.

PMDA	Joncryl ADR 4368
10,8g	9,6g

Tabela 23: Quantidade de extensor de cadeia utilizado por lote de produção de 13L.

Para medir essa quantidade pequena de extensor de cadeia se faz necessário o uso de uma balança de precisão. Foi selecionado, então, a balança digital de precisão com resolução mínima de 0,01g.

Max. Capacidade	Min. Capacidade
1000g	0,01g

Tabela 24: Capacidade de medida da balança de precisão

Sabe-se que o laboratório irá funcionar com a termoformagem de polímeros por turnos extensos de funcionamento, cerca de 8h. Sabe-se também, que os polímeros quando aquecidos liberam gases que são prejudiciais para a saúde dos que os inalarem. Por isso, é proposta a utilização de um exaustor para o ambiente de trabalho, visando uma melhor segurança de trabalho aos operadores dos equipamentos. O exaustor selecionado terá a capacidade de renovar o ar dentro do laboratório impedindo o mau

cheiro e possíveis contaminações devido a fumaça gerada pelo aquecimento dos plásticos. O exaustor selecionado deve apresentar especificações como as descritas na Tabela 25.

Tabela 25: Especificações técnicas do exaustor.

Potência	Tensão	Rotação	Vazão	Consumo de energia
130W	127V, 220V	1750rpm	1200m/h	4,77kWh/mês

Por último, é preciso que o operador das máquinas esteja isento de riscos físicos quando estiver operando os equipamentos. Para isso é preciso que ele utilize os devidos equipamentos de segurança. Como a produção envolve muito calor, os equipamentos têm que ser capazes de imunizar o operador do calor dos equipamentos e do material que está sendo trabalhado. Foram selecionados, então, luvas, mascara, óculos e avental para trabalho com máquinas a altas temperaturas.

A luva selecionada deve ser feita em fios de aramida, que proporciona destreza, flexibilidade e uma proteção contra quente de até 300 C.

A máscara selecionada deve possuir respirador com purificador de ar tipo peça semifacial para partículas sólidas. Utilizada para proteção contra poeiras, névoas, fumos e radionuclídeos.

O óculos deve possuir uma lente de proteção de policarbonato com tratamento anti-risco, 99,99% de proteção UVA/UVB e segue a norma de EPI ANSI Z87.1-2010

Por último, foi escolhido um avental de segurança térmico da marca *BeneTherm*, com uma capacidade de proteção térmica de 250°C. Esse equipamento é utilizado para proteção contra agentes térmicos como: pequenas chamas, calor de contato, calor convectivo e radiação. Ele não é aprovado contra arco elétrico, fogo repentino e combate a incêndio.

O mais importante para manter a segurança dos operadores durante o funcionamento dos equipamentos é que as normas e regras de segurança estabelecidas sejam seguidas. Por isso, é necessária a fiscalização de um engenheiro de segurança responsável para averiguar se os requisitos de segurança do laboratório se encontram dentro dos estabelecidos pela norma de segurança de trabalho NR-12.

5.5.9 CUSTOS

A Tabela 26 explicita os custos iniciais de instalação da central de reciclagem. A extrusora e a trituradora serão compradas de fornecedores europeus e portando estão sujeitas a variação do preço do Euro internacionalente. Para cáclulo foi considerado a cotação do Euro de R$ 4,20 para o dia 24/07/2019.

O custo total do investimento inicial foi de aproximadamente 20 mil reais, que corresponde a 6% do preço de uma central produtora de filamento comercial, portanto a linha de reciclagem é de baixo custo e de fácil instalação.

Tabela 26: Custos iniciais de instalação

Equipamento/Descrição	**Quantidade**	**Preço Unitário**	**Valor Total**
Caixa organizadora 20L	10	R$ 18,51	R$ 185,10
Estantes de aço 950x2000x300 mm	2	R$ 131,09	R$ 262,18
Lavadora Macron LP5A-2V	1	R$ 1.619,99	R$ 1.619,99
Trituradora PreciousPlastic	1	R$ 3.078,00	R$ 3.078,00
Estufa SolidSteel SSD 13L	1	R$ 1.622,90	R$ 1.622,90
Dessecador Solab SL-175 13L	1	R$ 2.496,00	R$ 2.496,00
Extrusora Precious Plastic	1	R$ 7.696,19	R$ 7.696,19
Caixa de papelão 210x210x110 mm	36	R$ 3,50	R$ 126,00
Caixa organizadora 70L 670x430x355 mm	10	R$ 52,90	R$ 529,00
Balança eletrônica Balmak OLC One 30kg	1	R$ 472,00	R$ 472,00
Balança de alta precisão Diamond VLM	1	R$ 24,75	R$ 24,75
Exaustor Tron 300mm 1200m/h	1	R$ 149,90	R$ 149,90
Luva de proteção térmica	4	R$ 133,39	R$ 533,56
Máscara filtradora de partículas	10	R$ 1,90	R$ 19,00
Óculos de segurança	4	R$ 76,86	R$ 307,44
Avental se segurança térmica	2	R$ 136,80	R$ 273,60
Sílica em Gel 1500und	1	R$ 74,90	R$ 74,90
		TOTAL:	R$ 19.470,51

Para que o laboratório funcione também se faz necessário o planejamento de gasto energético do funcionamento das máquinas. Para isso foi estimado o gasto total mensal de energia para produção de filamento. Estimou-se o tempo de operação das máquinas durante um dia de funcionamento do laboratório que juntamente com a necessidade elétrica de cada equipamento foi possível estabelecer o gasto energético do espaço. Para tal cálculo foi considerada a tarifa de energia da CEB da classe B3 referente a tensões industriais, comerciais ou de serviços, no valor de 0,307428 R$/kW. A Tabela 27 apresenta o potencial energético para funcionamento do laboratório de fabricação de filamento.

Equipamento	Potência [W]	Hora/mês	Consumo/mês [kW]	Tarifa CEB B3 [R$/kW]	Gasto [R$]
Lavadora	34	40	1,36	0,307428	0.418
Trituradora	1500	6	9	0.307428	2.767
Estufa	550	60	33	0.307428	10.15
Dessecador	367	80	29.36	0.307428	9.026
Extrusora	20000	40	800	0.307428	245.9
Enroladora	15	40	0.6	0.307428	0.184
		TOTAL:	**873.32 W**		**268.5 R$**

Tabela 27: Potencial energético para funcionamento do laboratório de fabricação de filamento.

5.6 SEGURANÇA

Para a construção do centro de reciclagem é necessário que as instalações estejam de acordo com as Normas Regulamentadoras de Higiene e Segurança no Trabalho, portanto foram analisadas as NR's que se aplicam ao empreendimento.

De acordo com a NR 12, que trata de segurança no trabalho em máquinas e equipamentos, o local de instalação das máquinas e dos equipamentos, bem como as áreas de circulação devem ser devidamente demarcadas e mantidas desobstruídas para possibilitar o livre fluxo. As áreas de circulação e armazenamento ainda devem ser projetadas e dimensionadas de modo que permitir a movimentação em segurança durante todas as possíveis atividades que venham ali a serem realizadas.

No que tange a fixação das máquinas, o projeto deve ser elaborado levando-se em considera-

ção a fundação, fixação, amortecimento, nivelamento, ventilação, alimentação elétrica, pneumática e hidráulica, aterramento e sistemas de refrigeração.

No que tange sobre a instalação dos dispositivos elétricos, as instalações dos equipamentos devem ser projetados e de modo a prevenir os perigos de choque elétrico, incêndio, explosão e outros tipos de acidentes como conta na NR-10. Assim, as carcaças, invólucros, blindagens e outras partes condutoras devem ser devidamente aterradas, cuja execução deve estar de acordo com as exigências dos órgaos competentes e, na ausência desses, deve atender às Normas Internacionais.

Os quadros de energia devem, de acordo com a NR-12: "possuir porta de acesso, mantida permanentemente fechada, possuir sinalização quanto ao perigo de choque elétrico [...], ser mantido em bom estado de conservação e possuir proteção e identificação dos circuitos". É necessário ainda que cada equipamento esteja protegido por dispositivos contra sobre tensão. Ainda é proibida quanto à instalação elétrica do maquinário a utilização de chave geral para partida e parada, utilização de chaves tipo faca e a existência de partes energizadas expostas.

Os dispositivos de acionamento e parada não devem estar localizados em zonas perigosas e sim em áreas de livre acesso que possibilite o acionamento em caso de emergência, ao mesmo tempo em que impossibilite o acionamento involuntário pelo operador do equipamento. Ainda é necessária a presença de dispositivos de parada de emergência independentes dos sistemas de acionamento e parada dos equipamentos, que, quando acionados de forma descontinuada, deve fazer com que os equipamentos permaneçam desligados.

As máquinas necessárias ao processo de reciclagem de plástico que apresentaram possibilidade de arremesso de partículas, como o triturador, devem possuir um sistema de proteção adequado para impedir acidentes, o operados ainda é obrigado a utilizar óculos de proteção individual no momento da operação. Aquelas máquinas que não possuírem documentação técnica exigida, elas devem ser construídas soba a reponsabilidade de um profissional legalmente habilitado e com respectiva Anotação de Responsabilidade Técnica do Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura - ART/CREA, portanto, no centro de reciclagem faz-se necessário a presença de pelo menos um engenheiro habilitado.

Medidas devem ser tomadas a evitar os riscos adicionais que, segundo NR-12 e aplicáveis ao projeto, são compreendidos por vibrações, ruído, calor e superfícies aquecidas que apresentem riscos de queimadura, sendo esse último presente na etapa de extrusão e secagem. Dessa forma, as superfícies quentes que apresentem riscos devem ser devidamente isoladas com materiais apropriados e sinalização sobre o risco de queimadura bem explícita.

Para garantir o bom funcionamento dos equipamentos ao longo de tempo além de evitar futuros acidentes, é necessário a existência de manutenção preventiva e corretiva, com periodicidade determinada pelo engenheiro chefe e conforme as normas técnicas oficiais vigentes. Foco especial deve ser dado a manutenção preventiva por evitar acidentes futuros e maiores prejuízos.

As manutenções devem ser registradas em livro próprio disponível aos trabalhadores envolvidos na operação e que contenha os seguintes dados: “cronograma de manutenção; intervenções realizadas; data da realização de cada intervenção; serviço realizado; peças reparadas ou substituídas; condições de segurança do equipamento; conclusões quando as condições de segurança da máquina e nome do responsável pela execução das intervenções". A manutenção e reparos devem ser realizados por profissionais capacitados, qualificados ou legalmente habilitados com as máquinas e equipamentos parados e devidamente isolados eletricamente e mecanicamente. Sempre que for detectado a necessidade de substituição de algum componente, esta ação deve ser realizada imediatamente, pois o não cumprimento colocará em risco os trabalhadores.

Quanto a sinalização do local de trabalho, deve existir avisos, claramente visíveis e de fácil compreensão, que mostrem os riscos que os trabalhadores e frequentadores estão expostos no local. Especificamente em cada máquina deve estar expostos dados sobre o fabricante, número de série ou identificação, modelo, capacidade, número de registro e peso da máquina.

Máquinas que não apresentem manuais de operação fornecidos pelo fabricante, fica de responsabilidade do engenheiro responsável a elaboração de uma ficha de informação que contenha: "tipo, modelo e capacidade; descrição da utilização prevista para a máquina ou equipamento; indicação de medidas

de segurança existentes, instruções para utilização segura da máquina ou equipamento, periodicidade e instruções quanto às inspeções e manutenção e procedimentos a serem adotados em situações de emergência".

A operação do maquinário só pode ser realizada por profissionais habilitados, qualificados, capacitados ou autorizados, ficando de responsabilidade do engenheiro chefe a capacitação dos trabalhadores, quando necessário. Ao início e fim de cada turno de trabalho, o operador deve realizar uma vistoria da máquina para levantar as condições de integridade do equipamento.

Dentre todas as medidas de segurança citadas acima, ainda é necessário a utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) pelos trabalhadores, como definido pela NR-06. Os EPI's devem ser possuir Certificado de Aprovação e serem fornecidos gratuitamente pelo empregador, sendo obrigado aos trabalhadores a utilização dentro da área de trabalho. Os EPI's necessários na central de reciclagem são:

- óculos de proteção contra impactos de partículas volantes;
- peça semifacial filtrante para proteção de vias respiratórias contra poeira e névoas;
- vestimentas para proteção do tronco contra riscos de origem térmica;
- luvas de proteção contra agentes térmicos;
- calçados para proteção contra impactos de quedas de objetos sobre os artelhos.

De acordo com a NR-23, as instalações físicas devem dispor de saídas, que devem ser claramente assinaladas por meio de placas ou sinais luminosos, em número suficiente e dispostas de modo que possibilite a saída ágil daqueles que estiverem no local em caso de emergência, e não devem, em hipótese alguma, estarem fechadas à chave.

5.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCEDIMENTO

A Figura 5.23 apresenta um layout celular do laboratório para produção de filamento. Segundo RUSSEL et al. (1988), esse layout é considerado como uma tentativa de se conseguir eficiência do layout por processo e ao mesmo tempo a flexibilidade para a produção de um mix de produtos semelhantes. Uma outra definição dada por BLACK (1998) e SLACK et al. (1997), é que o layout celular tem o objetivo de montar "minifábricas"para diferentes famílias de produtos.

- A.1 - Coleta, entrada da matéria prima que será reciclada;
- A.2 - Limpeza do material em tanques;
- A.3 - Trituração do material;
- A.4 - Secagem em estufa hermética;
- A.5 - Extrusão reativa do polímero;
- A.6 - Enrolamento, tracionamento, averiguação e bobinamento do filamento;
- A.7 - Estocagem do filamento.

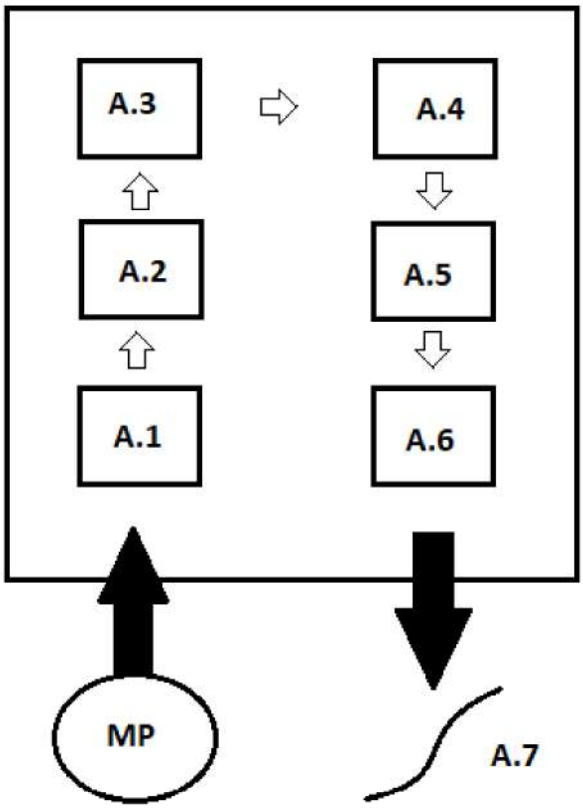


Figura 5.23: Layout celular para fabricação de filamento.

Com a distribuição das máquinas determinadas pela sequência de produção foi possível mapear a necessidade elétrica dos equipamentos do laboratório. Um layout da distribuição das máquinas é apresentado na Figura 5.24. A Tabela 28 apresenta as necessidades elétricas para funcionamento dos equipamentos do laboratório.

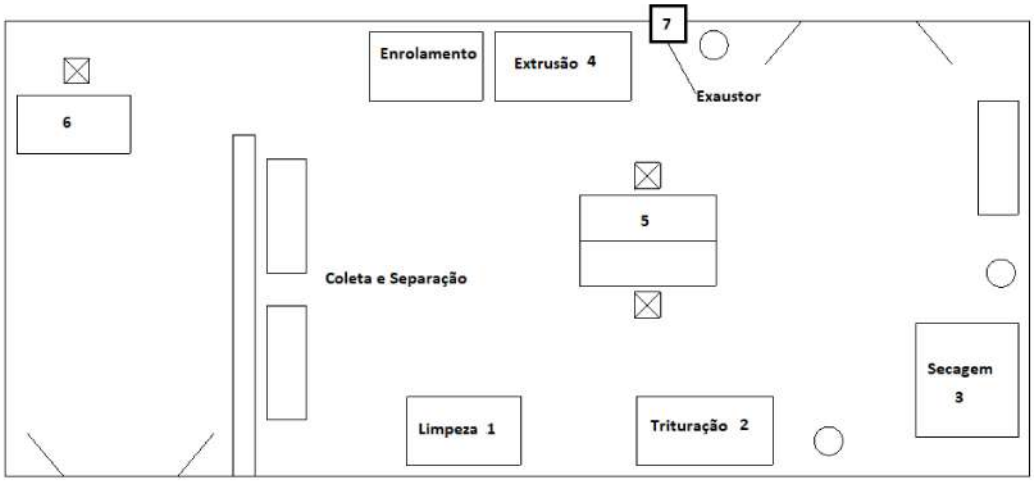


Figura 5.24: Layout do laboratório com a distribuição das máquinas.

1	2	3	4	5	6	7
Limpeza	Trituração	Secagem	Extrusão	Mesa laboratório	Mesa recepção	Exaustor
220V	380V	220V	380V	220V	220V	220V

Tabela 28: Alimentação elétrica dos equipamentos do laboratório.

Outro fator importante dentro de um laboratório é a segurança, por isso foi feito um mapeamento de risco dentro do laboratório, Figura 5.25, juntamente com um planejamento de distribuição de extintores e saídas de emergência, Figura 5.26.

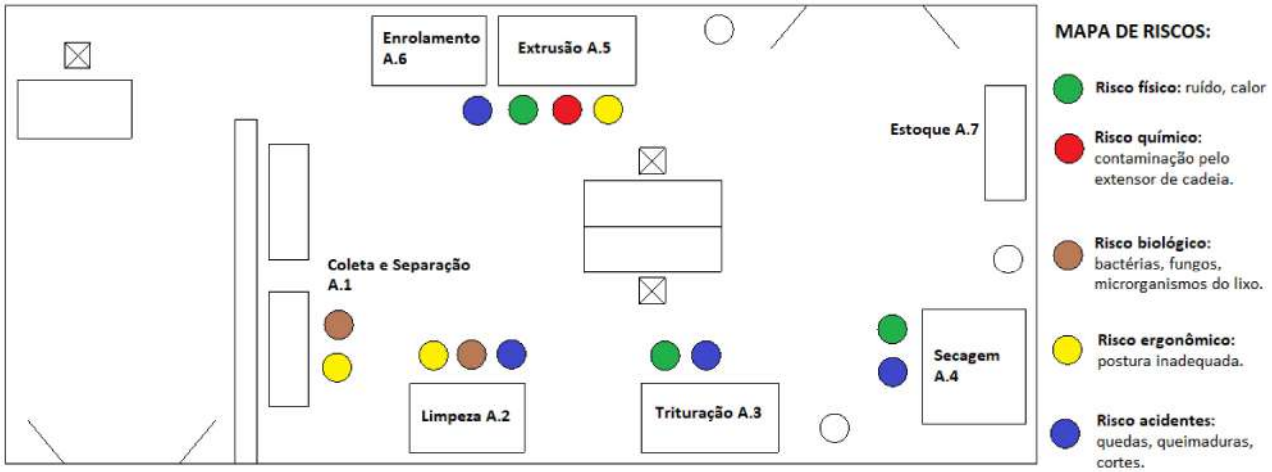


Figura 5.25: Mapa de riscos do laboratório de fabricação de filamentos.

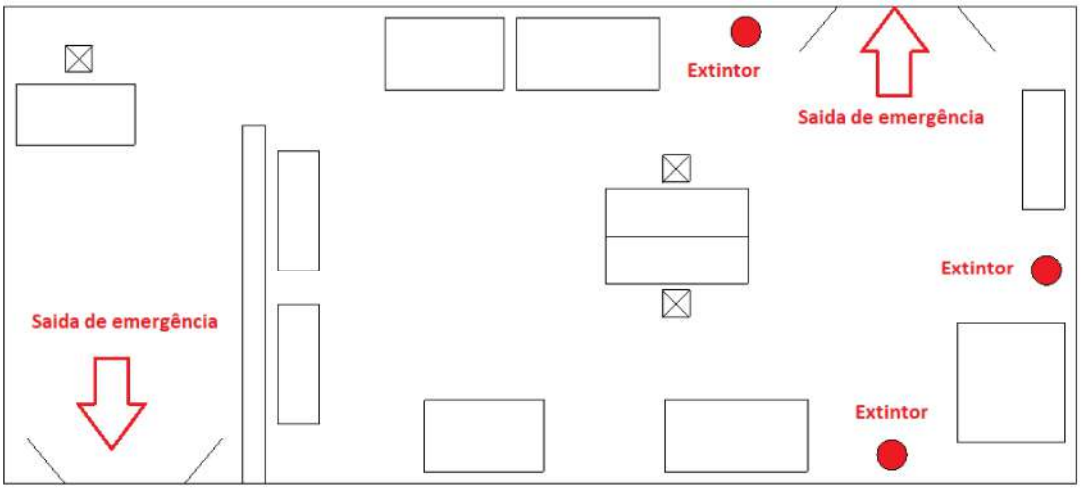


Figura 5.26: Layout de segurança do laboratório.

É esperado que através do processo de reciclagem empregado, com a utilização de extensor de cadeia, o polímero apresente aumento da sua massa molar e consequentemente melhoras nas propriedades mecânicas. O aumento da massa molar, como já visto, implica em melhoras nas propriedades reológicas que dada a disposição emaranhada das cadeias poliméricas implica em aumento da viscosidade intrínseca do polímero.

Sobre o filamento extrudado, é requerido que esse apresente variação do diâmetro dentro das tolerâncias dimensionais de 10% (TAPIA-PICAZO et al., 2014). Além disso, é requerido que o filamento apresente pouco grau de opacidade, resultando em baixos níveis de cristalinidade, caso contrário seu bobinamento seria inviável, pois estaria em um estado cristalino pouco flexível, duro e quebradiço.

Seguindo-se as etapas conforme o apresentado, espera-se obter filamentos com as propriedades apresentas na Tabela 29.

Tabela 29: Propriedades finais dos filamentos (ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON; SUMAN; MASSAYOSHI, 2015; INCARNATO et al., 2000)

Propriedades	**PET**	**PLA**
Temperatura de Transição Vítrea	71°C	60°C
Dimensões	1,75 +\- 0,08 mm	1,75 +\- 0,07 mm
Temperatura de impressão recomendada	245 °C	190 °C

CAPITULO 6

CONCLUSÕES

O acúmulo de materiais de longo ciclo de decomposição no meio natural, tem a capacidade de provocar impactos ambientais que levam a queda da biodiversidade e proliferação de doenças na sociedade. Hoje, mais do que nunca, se faz necessário a busca por métodos que imponham um fim a esses compostos antes que suas consequências se tornem irremediáveis. A reciclagem surge como uma metodologia capaz de prolongar o ciclo de vida dos produtos ao transformá-los em outros objetos atribuindo-os novos significados. Através da reciclagem do PET e PLA é possível se imprimir um caráter sustentável no mundo da prototipagem

Através da análise de mercado realizado, foi possível perceber a existência do interesse pela utilização de filamentos provenientes de matéria reciclada, bem como o interesse dos centros de prototipagem em contribuírem com o no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem para impressão 3D. Filamentos de PET e PLA reciclado foram os mais aceitos pelos laboratórios pesquisados, e todos demonstraram interesse em passar a utilizar filamento de polímeros reciclados mesmo que tenha propriedades diferentes dos filamentos mais comerciais, como o PETG. A região do Distrito Federal possui a estrutura capaz de suprir as necessidades do funcionamento de uma empresa recicladora, tanto no que tange à aquisição de matéria prima, quanto na compra dos produtos reciclados.

O baixo custo na produção dos filamentos reciclados possibilita ainda um produto com preço de comercialização mais baixo que os atuais disponíveis no mercado, além da possibilidade de adquirir o selo ecológico que agrega valor e credibilidade ao produto. A reutilização dos resíduos de impressão dos laboratórios faz com que seja possível a aquisição de selos de logística reversa pelos próprios laboratórios, o que vai ao encontro da Política Nacional de Resíduos Sólidos e estimulando a economia circular.

A competitividade de um filamento reciclado foi comprovada com o levantamento de estudos realizados utilizando-se o processo de extrusão reativa com extensores de cadeia, o qual permite produtos que apresentam propriedades mecânicas equiparáveis a filamentos fabricados com resina virgem.

O processo de extrusão reativa é complexo e está sujeito a muitas variáveis que influenciam a qualidade final do produto. Atenção redobrada deve ser dada a etapa de coleta, selecionando polímeros que apresentem baixa contaminação. Como as empresas de reciclagem que comercializam o PET triturado em Brasília não apresentam um procedimento de lavagem satisfatório, sempre antes da extrusão deve ser realizada uma nova lavagem do material. É aconselhável uma campanha de coleta de garrafas PET em pontos estratégicos de Brasília, para assim adquirir garrafas com menor indíce de contaminação.

Os perfis de temperatura da extrusora são os principais responsáveis pela determinação do índice de degradação dos polímeros. Temperaturas muito baixas provocam aumento da tensão cisalhante e, consequentemente, maior calor será gerado devido ao escorregamento de camadas do polímero, enquanto temperaturas muito altas favorecem a degradação térmica e queda nas propriedades mecânicas do produto final. A secagem do material antes do processo de extrusão deve ser sempre realizada de acordo com os parâmetros citados, pois a presença de água é o principal responsável pela degradação polimérica.

Através do estudo de viabilidade técnica foi possível definir o método de produção do filamento e selecionar o maquinário necessário, de modo que os custos não superaram 20 mil reais. Durante a realização da viabilidade técnica foi possível perceber os pontos mais críticos do processo e determinar as medidas que devem ser tomadas para contorná-los, como no caso da estocagem do material seco, que, devido a seu caráter higroscópico, possui grande capacidade de reabsorver umidade, sendo então necessária a aquisição de um dessecador para a armazenagem. A inspeção do material que será extrudado deve ser feita cautelosamente, pois a presença de contaminantes, outros tipos de polímeros e altos níveis de umidade irão produzir filamentos com propriedades físicas e mecânicas inferiores às desejadas.

Dado o método de produção de filamento, é esperado que nem todos apresentem as mesmas características, assim deve ser determinada uma faixa de valores para propriedades mecânicas e dimensões físicas que o filamento deve satisfazer.

A implantação de um núcleo de reciclagem pode ser um potencial negócio para Brasília principalmente quando se considera o cenário acadêmico da Universidade de Brasília. Hoje as pesquisas nas áreas de reutilização e/ou reciclagem de polímeros são poucas, e não usufruir do potencial da reciclagem é ignorar as questões ambientais e todo o potencial de geração de renda através dos resíduos. A implantação de um núcleo de reciclagem como a proposta nesse trabalho, criaria novas oportunidades de pesquisa e extensão dentro da UnB, através das quais seriam desenvolvidas novas tecnologias, além da possibilidade de trabalhar diretamente com a comunidade de catadores e transformar realidades.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros a esse tema, tem-se:

1. Realização da produção de filamentos e monitoramento das condições de extrusão (pressão do bico extrusor, temperatura e dimensões do extrudido) pautando-se em trabalhos já realizados;
2. Impressão dos corpos de prova de acordo com a norma ASTM D638-14 e submissão a testes mecânicos para aquisição das propriedades mecânicas;
3. Realização da viabilidade ambiental e social do procedimento de reciclagem proposto;
4. Realização da viabilidade econômica para construção do laboratório.
5. Implementação de outras técnicas de reciclagem no laboratório.

Referências Bibliográficas

AL-ITRY, R.; LAMMAWAR, K.; MAAZOUZ, A. *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy | Elsevier Enhanced Reader*. 2012. Citado 3 vezes nas páginas vii, 33 e 58.

ANDERSON, I. Mechanical Properties of Specimens 3d Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid. *3D Printing and Additive Manufacturing*, v. 4, n. 2, p. 110–115, jun. 2017. ISSN 2329-7662. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/full/10.1089/3dp.2016.0054>. Citado na página 26.

ARRUDA LILIANE CARDOSO; MAGATON, M.; SUMAN, B. R. E.; MASSAYOSHI, U. M. *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends | Elsevier Enhanced Reader*. 2015. Citado 9 vezes nas páginas v, vii, viii, 27, 58, 60, 62, 63 e 74.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. *Engenharia de materiais*. [S.l.]: Elsevier Editora, 2007. Google-Books-ID: 0lEhMwAACAAJ. ISBN 978-85-352-2363-7. Citado na página 4.

ASSADI, R.; COLIN, X.; VERDU, J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer*, v. 45, n. 13, p. 4403–4412, jun. 2004. ISSN 0032-3861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104003945>. Citado na página 22.

AWAJA, F.; DAVER, F.; KOSIOR, E. Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 8, p. 1579–1587, ago. 2004. ISSN 0032-3888, 1548-2634. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20155>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

AWAJA, F. et al. The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 78, n. 3, p. 865–884, dez. 2004. ISSN 1572-8943. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-004-0454-z>. Citado na página 21.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 7, p. 1453–1477, jul. 2005. ISSN 0014-3057. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305705000728>. Citado 9 vezes nas páginas iv, 2, 16, 19, 20, 21, 22, 23 e 24.

BENNETT, C. O.; MEYERS, J. O. *Momentum, Heat and Mass Transfer*. Subsequent edition. New York: McGraw-Hill College, 1982. ISBN 978-0-07-004671-9. Citado na página 9.

BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Chain extension of polyesters PET and PBT with N,N-bis (glycidyl ester) pyromellitimides. I. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 33, n. 10, p. 1705–1714, 1995. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1995.080331017>. Citado na página 21.

BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 34, n. 7, p. 1337–1342, maio 1996. ISSN 1099-0518. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

BIKIARIS DIMITRIS N.; KARAYANNIDIS, G. P. Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, n. 2, p. 213–218, fev. 1999. ISSN

0141-3910. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391098000949>. Citado na página 21.

BRANDRUP, J. (Ed.). *Recycling and Recovery of Plastics*. Munich ; New York : Cincinnati, OH: Hanser Verlag, 1996. ISBN 978-1-56990-214-1. Citado na página 15.

BRASIL, C. *Maquinas Moagem de plásticos rígidos - Classificados Brasil*. 2019. Disponível em: <https://www.classificados-brasil.com/meus-anuncios+santa-catarina-produtos+45-389789.html>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 16.

BRITO ANA C.; VINHAS, G. M. A. Y. M. B. W. R. M. R. C. E. L.; RABELLO, M. S. Effect of PHB on cold crystallization of PET. *Polímeros*, v. 22, n. 2, p. 111–116, 2012. ISSN 0104-1428. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0104-14282012000200004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 8.

CANEVAROLO, S. *Ciência dos Polímeros—Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*. [S.l.: s.n.], 2010. ISBN 978-85-88098-10-7. Citado 9 vezes nas páginas iv, 2, 4, 6, 7, 8, 11, 12 e 41.

CARDI, N.; PO RICCARDO; GIANNOTTA, G. O. E. G. F.; MESSINA, G. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2-Bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, n. 9, p. 1501–1509, dez. 1993. ISSN 1097-4628. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1993.070500903>. Citado na página 21.

CARR PAUL L.; DAVIES, G. R. F. W. J. S. N. M. W. I. M. Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends. *Polymer*, v. 37, n. 12, p. 2395–2401, jun. 1996. ISSN 0032-3861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196853511>. Citado na página 23.

CARREAU, N. N. M. C. H. P.; WOOD-ADAMS, P. M. Control of thermal degradation of polylactide (pla)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 4, p. 554 – 565, 2012. ISSN 0141-3910. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012000201>. Citado 7 vezes nas páginas v, vii, 2, 19, 26, 27 e 33.

DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*. Springer Netherlands, 1999. ISBN 978-0-7923-5886-2. Disponível em: <//www.springer.com/la/book/9780792358862>. Citado na página 40.

DEEP, M. A. E. K.-H. K. J.-W. P. A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (pla) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 1346 – 1352, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117307876>. Citado na página 19.

DEPOSITPHOTOS, I. *Plástico triturado, preparado para ser re-derretido ao pe de plástico reciclado*. 2018. Disponível em: <https://br.depositphotos.com/190240770/stock-photo-crushed-plastic-prepared-to-be.html>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 15.

DISSE, S. H. E. J. *POLÍMEROS*. 2015. Disponível em: <https://engenhariadeelite.wordpress.com/polimeros/>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 7.

DONATO, L. d. A.; BARBOSA, M. d. F. N.; BARBOSA, E. M. RECICLAGEM: O CAMINHO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. *POLÊM!CA*, v. 15, n. 2, p. 023–034, jul. 2015. ISSN 1676-0727. Disponível em: <https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/polemica/article/view/17838>. Citado na página 2.

FELDMAN, D. Polymeric materials and processing. Plastics, elastomers and composites, J. M. Charrier, C. Hanser Publishers, Munich, 1990, 655 pages, hardcover U.S. $60.00. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 30, n. 12, p. 1427–1427, 1990. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.1992.090301215>. Citado na página 20.

FINCH, C. A. Plastics recycling products and processes Edited by R. J. Ehrig Hanser Publishers, Munich, 1992. pp. xiii + 289, price DM98.00. ISBN 3-446- 15882-0. *Polymer International*, v. 30, n. 3, p. 426–426, jan. 1993. ISSN 1097-0126. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.4990300329>. Citado na página 14.

FRANKLAND, J. *EXTRUSION: Are Grooved-Feed Extruders Right for You?* 2015. Disponível em: <https://www.ptonline.com/columns/extrusion-are-grooved-feed-extruders-right-for-you>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.

FREITAS, R. L. M. Efeito da Temperatura de resfriamento sobre as Propriedades de Polímeros Amorfos e Semicristalinos. p. 65, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 41.

FRIED, J. R. *Polymer Science and Technology*. 3 edition. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2014. ISBN 978-0-13-703955-5. Citado na página 22.

GIANNOTTA GIORGIO; PO', R. C.-N. T. E.; OCCHIELLO ERNESTO; GARBASSI, F.; NICOLAIS, L. Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps. *Polymer Engineering & Science*, v. 34, n. 15, p. 1219–1223, ago. 1994. ISSN 1548-2634. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760341508>. Citado na página 19.

GILES, H. F.; WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M. *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. Norwich, NY: William Andrew Pub, 2005. (PDL handbook series). ISBN 978-0-8155-1473-2. Citado 25 vezes nas páginas iv, v, vii, 4, 5, 9, 10, 11, 15, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 45 e 62.

GOUISSEM, L.; DOUIBI, A.; BENACHOUR, D. The evolution of properties of recycled poly(ethylene terephthalate) as function of chain extenders, the extrusion cycle and heat treatment. *Polymer Science Series A*, v. 56, n. 6, p. 844–855, nov. 2014. ISSN 1555-6107. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0965545X14060157>. Citado 7 vezes nas páginas iv, vii, 2, 16, 17, 18 e 61.

HAKKENS, D. *Precious Plastic*. 2019. Disponível em: <https://preciousplastic.com/>. Citado 4 vezes nas páginas vi, 59, 60 e 63.

HARALABAKOPOULOS, A. A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. M. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, n. 13, p. 2121–2127, 1999. Citado na página 24.

INATA, H.; MATSUMURA, S. Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 30, n. 8, p. 3325–3337, 1985. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1985.070300815>. Citado na página 21.

INATA, H.; MATSUMURA, S. Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2-bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 8, p. 3069–3079, 1987. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1987.070330838>. Citado na página 21.

INATA, H.; MATSUMURA, S. Chain extenders for polyesters. VI. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2-bis(4h-3,1-benzoxazin-4-one). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, n. 8, p. 2769–2776, 1987. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1987.070340812>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 24.

INATA, H.; MORINAGA, T.; MATSUMURA, S. Postcrosslinking of linear polyesters. I melt-blend-type UV-induced crosslinking agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, n. 7, p. 1705–1714, 1988. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1988.070350701>. Citado na página 22.

INCARNATO, L. et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, v. 41, n. 18, p. 6825–6831, ago. 2000. ISSN 0032-3861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610000032X>. Citado 11 vezes nas páginas v, vii, viii, 22, 24, 25, 58, 60, 62, 63 e 74.

JAPON, S. et al. Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer*, v. 41, n. 15, p. 5809–5818, jul. 2000. ISSN 0032-3861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199007685>. Citado na página 21.

KARAYANNIDIS, G. P.; PSALIDA, E. A. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, n. 10, p. 2206–2211, set. 2000. ISSN 1097-4628. Citado na página 20.

KENNEDY, F. *Ferramentas, Máquinas Elétrica e Compressores de ar | Ferramentas Kennedy*. 2019. Disponível em: <https://www.ferramentaskennedy.com.br/?gclid=Cj0KCQjwkK_qBRD8ARIsAOteukABX2wCNjAT4brOVXrQ2b-Wxl3wrEFF8NupRMAPPFZ3lK9zFdtNwV0aAu4mEALw_wcB>. Citado 2 vezes nas páginas vi e 58.

KHEMANI, K. C. Extruded Polyester Foams. In: *Polymeric Foams*. American Chemical Society, 1997, (ACS Symposium Series, 669). p. 54–80. ISBN 978-0-8412-3516-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-1997-0669.ch005>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.

LENK, R. S. *Polymer Rheology*. Springer Netherlands, 1978. ISBN 978-0-85334-765-1. Disponível em: <//www.springer.com/gp/book/9780853347651>. Citado na página 9.

MAKKAM, S.; HARNNARONGCHAI, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia*, v. 56, p. 547–553, 2014. ISSN 18766102. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214010534>. Citado 3 vezes nas páginas v, 23 e 24.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros*, v. 8, n. 2, p. 68–75, jun. 1998. ISSN 0104-1428. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000200010&lng=pt&tlng=pt>. Citado na página 19.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. [S.l.]: Blucher, 1999. v. 2 Edição. ISBN 978-85-212-0247-9. Citado na página 13.

MITTAL, K. L. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Google-Books-ID: PpvaBwAAQBAJ. ISBN 978-1-4613-3658-7. Citado na página 18.

MODLER, L. E. *AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO PERÍODO DE CONSOLIDAÇÃO DE ARGAMASSAS COLANTES*. 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/321385081_AVALIACAO_REOLOGICA_DO_PERIODO_DE_CONSOLIDACAO_DE_ARGAMASSAS_COLANTES>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 9.

NEUMANN, C.; SCALICE, R. K. *Projeto de Fábrica e Layout*. 2015. Disponível em: <https://pensecomigo.com.br/livro-projeto-de-fabrica-e-layout-pdf-clovis-neumann/>. Citado 5 vezes nas páginas vii, 47, 48, 50 e 51.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. *Handbook of Thermoplastics, Second Edition*. [S.l.: s.n.], 2015. ISBN 978-1-4665-7722-0. Citado na página 13.

PAOLI, M. A. d. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2008. Disponível em: <https://www.livrariadafisica.com.br/detalhe_produto.aspx?id=34367&titulo=DEGRADA%C3%87%C3%83O+E+ESTABILIZA%C3%87%C3%83O+DE+POL%C3%8DMEROS>. Citado na página 2.

PAPASPYRIDES, C. D.; VOUYIOUKA, S. N. *Solid State Polymerization*. 1 edition. ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2009. ISBN 978-0-470-08418-2. Citado na página 21.

PAWLAK ANDRZEJ; PLUTA, M. M.-J. G. A.; PRACELLA, M. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, v. 36, n. 9, p. 1875–1884, set. 2000. ISSN 0014-3057. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430579900261X>. Citado na página 13.

QUINTANS J.; XANTHOS, M. D.-S. K. Y.-U. Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming. *Polymer Engineering & Science*, v. 40, n. 3, p. 554–566, 2000. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.11186>. Citado na página 22.

RASSELET, D. et al. Oxidative degradation of polylactide (pla) and its effects on physical and mechanical properties. *European Polymer Journal*, v. 50, p. 109 – 116, 2014. ISSN 0014-3057. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571300503X>. Citado na página 20.

RAUWENDAAL, C. *Polymer Extrusion*. [S.l.]: Hanser Gardner Publications, 2001. Google-Books-ID: hqBwito1EtsC. ISBN 978-1-56990-321-6. Citado na página 32.

ROMãO, W.; SPINACé, M. A. S.; PAOLI, M.-A. D. Poly(ethylene terephthalate), PET: a review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling. *Polímeros*, v. 19, n. 2, p. 121–132, jun. 2009. ISSN 0104-1428. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0104-14282009000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

SCHEIRS, J. *Polymer recycling: science, technology, and applications*. [S.l.]: Wiley, 1998. Google-Books-ID: lc1TAAAAMAAJ. ISBN 978-0-471-97054-5. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 20.

SCLAVONS, M.; CARLIER, V.; LEGRAS, R. Anhydride chain ends functionalization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, v. 39, n. 4, p. 789–803, 1999. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.11467>. Citado na página 21.

SETHI3D. *Sethi3D*. 2019. Disponível em: <https://www.sethi3d.com.br/>. Citado 2 vezes nas páginas vi e 66.

SIMMONS, H.; KONTOPOULOU, M. Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion. 2018. Citado na página 26.

SIPARSKY, G.; VOORHEES, K. J.; MIAO, F. *Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis | SpringerLink*. 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1022826528673>. Citado na página 20.

SOLAB. *SL-175 - Dessecador a Vácuo*. 2019. Disponível em: <https://www.solabcientifica.com.br/equipamentos/dessecadores-vacuo/sl-175-dessecador-a-vacuo>. Citado 2 vezes nas páginas vi e 62.

SPINACé, M. A. d. S.; PAOLI, M. A. D. The technology of polymer recycling. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 65–72, fev. 2005. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0100-40422005000100014&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 14, 16, 18 e 19.

TAPIA-PICAZO, J. C. et al. Polyester fiber production using virgin and recycled PET. *Fibers and Polymers*, v. 15, n. 3, p. 547–552, mar. 2014. ISSN 1875-0052. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12221-014-0547-7>. Citado 6 vezes nas páginas v, 16, 43, 44, 46 e 73.

TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, n. 10, p. 1816–1824, mar. 2001. ISSN 1097-4628. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-4628%2820010307%2979%3A10%3C1816%3A%3AAID-APP100%3E3.0.CO%3B2-R>. Citado na página 20.

VILHENA, A. *Guia da coleta seletiva de lixo*. 1999. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=42617&indexSearch=ID>. Citado na página 15.

VITCHLAB, V. *ESTUFA ESTERELIZAÇÃO E SECAGEM DIGITAL +5C à 250C BIVOLT SOLIDSTEEL - AÇO CARBONO - Vitchlab*. 2019. Disponível em: <https://www.vitchlab.com.br/produto/estufa-esterelizacao-e-secagem-digital-5%C2%B0c-a-250%C2%B0c-bivolt-solidsteel-aco-carbono-77929>. Citado 2 vezes nas páginas vi e 61.

XANTHOS M.; WAN, C. D.-R. K. G. B. D. Identification of rheological and structural characteristics of foamable poly(ethylene terephthalate) by reactive extrusion. *Polymer International*, v. 53, n. 8, p. 1161–1168, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.1526>. Citado na página 22.

ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; LAMBETH, R. H. *Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material*. 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/324868737_Recycled_polyethylene_terephthalate_as_a_new_FFF_feedstock_material>. Citado na página 40.

Apêndice

Descrição	Página
Apêndice 1 - Questionário	84

Questionário

Esse questionário foi realizado por estudantes da graduação da Universidade de Brasília (UnB) para trabalho de conclusão de curso. O questionário tem como objetivo o levantamento de informações sobre utilização de material base para impressora 3D em centros de prototipagem.

1. **Endereço de e-mail** *

2. **Qual nome do seu laboratório ou espaço de prototipagem?**

3. **Qual filamento mais utilizado no seu espaço de prototipagem ou laboratório?**
   Marcar apenas uma oval.
   - ABS
   - PLA
   - PETG
   - Nylon
   - Outro: _____

4. **Qual a quantidade desse filamento é utilizada por mês?**
   Marcar apenas uma oval.
   - De 0 a 5 kg
   - Entre 5 e 10 kg
   - 10 a 15 kg
   - Outro: _____

5. **Caso seja utilizado mais de um tipo de filamento, qual o segundo filamento mais utilizado?**
   Marcar apenas uma oval.
   - ABS
   - PLA
   - PETG
   - Nylon
   - Outro: _____

6. **Qual a quantidade desse segundo filamento é utilizada por mês?**
   Marcar apenas uma oval.
   - De 0 a 5 kg
   - Entre 5 e 10 kg
   - 10 a 15 kg
   - Outro: _____

7. **Qual o principal fornecedor do material?**
Marcar apenas uma oval.

- 3DFila
- UP3D
- HATCHBOX
- TIANSE
- Outro: _____

8. **Qual o principal meio de aquisição de filamento?**
Marcar apenas uma oval.

- Revendedor autorizado
- Compra pela internet
- Compra internacional
- Loja física em Brasília
- Outro: _____

9. **Qual o principal meio de pagamento pela compra de filamento?**
Marcar apenas uma oval.

- Boleto Parcelado
- Boleto á vista
- PayPal
- Crédito
- Á vista
- Outro: _____

10. **Qual a estimativa de material descartado mensalmente devido a erros de impressão ou rebarbas de prototipagem?**
Marcar apenas uma oval.

- De 0 a 1 kg
- De 1 a 5 kg
- De 5 a 10 kg
- Acima de 10 kg

11. **Qual a destinação do material descartado?**
Marcar apenas uma oval.

- Lixo
- Reciclagem
- Coleta seletiva
- Outro: _____

12. **Selecione três características que são as mais importantes no momento de se selecionar filamento para ser utilizado em seu laboratório/empresa?**
Marque todas que se aplicam.

- [ ] Custo
- [ ] Facilidade de impressão
- [ ] Resistência
- [ ] Elasticidade
- [ ] Inspeção sanitária (uso com alimentos)
- [ ] Acabamento
- [ ] Outro: _____

13. **Vocês se interessaria por um filamento de ABS reciclado?**
Marque todas que se aplicam.

- [ ] Sim
- [ ] Não

14. **Vocês se interessaria por um filamento de PLA reciclado?**
Marque todas que se aplicam.

- [ ] Sim
- [ ] Não

15. **Vocês se interessaria por um filamento de PET reciclado?**
Marque todas que se aplicam.

- [ ] Sim
- [ ] Não

16. **Você estaria disposto a utilizar um filamento reciclado mais barato que alcance resultados parecidos a um comercial virgem?**
Marque todas que se aplicam.

- [ ] Sim
- [ ] Não

Agradecemos sua colaboração.

Powered by
Google Forms