

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

INCORPORAÇÃO DE POLIETILENO PÓS-CONSUMO EM
ESPUMAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE
MARCELO GIUSTI DE ALMEIDA

Caxias do Sul
2006

MARCELO GIUSTI DE ALMEIDA

INCORPORAÇÃO DE POLIETILENO PÓS-CONSUMO EM
ESPUMAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Materiais.

Orientadora: Prof. Dr. Mara Zeni Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Caxias do Sul
2006

MARCELO GIUSTI DE ALMEIDA

INCORPORAÇÃO DE POLIETILENO PÓS-CONSUMO EM
ESPUMAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Materiais.

Orientadora: Prof. Dr. Mara Zeni Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 11 DE AGOSTO DE 2006.

Prof. Dr. Mara Zeni Andrade
Orientadora

Prof. Dr. Ademir José Zattera
Co-orientador

Prof. Dr. Regina Célia Nunes
Examinador 1

Prof. Dr. Marcelo Farah
Examinador 2

Prof. Dr. Hélio Wiebeck
Examinador 3

À minha esposa e minha família.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Mara Zeni Andrade e ao professor Dr. Ademir José Zattera pela compreensão e apoio incondicional ao trabalho realizado, possibilitando a aquisição de equipamentos e materiais necessários ao desenvolvimento do trabalho e a realização de análises e ensaios em outras instituições de ensino superior.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão de Bolsa de Mestrado.

Ao acadêmico e bolsista da UCS Renan Demori, pelo auxílio na caracterização dos polímeros, na preparação das formulações, na confecção das espumas e na execução de análises de propriedades mecânicas das mesmas.

À técnica do LPol Maira Flinker, que auxiliou na realização de testes de DSC e TGA.

Ao técnico do LPol Jorge Gomes pelo auxílio nos testes de processamento.

Ao professor Gláucio de Almeida Carvalho, pelo auxílio em análises de curvas de viscosidade dos polímeros.

Ao acadêmico Otávio Bianchi, pelo auxílio em análises de curvas de viscosidade dos polímeros e na utilização do software de tratamento de imagens.

À doutoranda Laura Berasain, pelo auxílio na editoração dos gráficos.

À professora Janaina da Silva Crespo, pelo auxílio nos ensaios iniciais de microscopia eletrônica de varredura.

À professora Regina Célia Nunes, pelo auxílio na revisão final do artigo submetido para publicação.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE TABELAS..... | VIII |
| LISTA DE FIGURAS..... | IX |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS..... | XII |
| RESUMO..... | XIII |
| ABSTRACT..... | XIV |
| 1.1.1.1.1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.2 ASPECTOS GERAIS..... | 1 |
| 1.3 OBJETIVOS..... | 2 |
| 1.2.1 Objetivo Geral..... | 2 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos..... | 2 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 1.4 ESPUMAS POLIMÉRICAS..... | 4 |
| 1.4.1 Definição e Histórico..... | 4 |
| 1.4.2 Propriedades, Classificações e Mecanismo de Formação de Espumas Poliméricas..... | 6 |
| 1.4.3 Aplicações de Espumas Poliméricas..... | 11 |
| 1.5 ASPECTOS AMBIENTAIS..... | 12 |
| 1.5.1 O Consumo de Plásticos e a Reciclagem no Brasil..... | 12 |
| 1.5.2 Resíduos Urbanos na Região de Caxias do Sul..... | 13 |
| 1.6 ESPUMAS DE POLIOLEFINAS..... | 14 |
| 1.7 PROCESSAMENTO DE ESPUMAS DE POLIOLEFINAS..... | 20 |
| 1.7.1 Moldagem por Compressão..... | 20 |
| 1.7.2 Moldagem por Extrusão..... | 21 |
| 1.7.3 Moldagem por Injeção..... | 23 |
| 1.7.4 Moldagem Rotacional..... | 24 |
| 1.7.4.1.1 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 26 |
| 1.8 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS..... | 26 |
| 3.1.1 Densidade..... | 26 |
| 3.1.2 Medidas do Índice de Fluidez..... | 27 |
| 3.1.3 Curva de Viscosidade <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento..... | 27 |
| 3.1.4 Análise Térmica (DSC)..... | 27 |
| 1.9 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES E PROCESSAMENTO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO..... | 28 |
| 1.9.1 Materiais/Equipamentos Utilizados e Composições Testadas..... | 28 |
| 1.9.2 Análise Térmica (TGA) de Formulações..... | 30 |
| 1.9.3 Método de Preparação de Espumas Utilizando Misturador Tipo Draize e Prensa Aquecida..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 1.9.4 Método de Preparação de Espumas Utilizando Misturador de Rolos e Prensa Aquecida..... | 33 |
| 1.10 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO..... | 35 |
| 1.10.1 Medidas de Densidade Aparente..... | 35 |
| 1.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 35 |
| 1.10.3 Ensaios de Deformação Permanente à Compressão..... | 35 |
| 1.10.4 Ensaios de Resistência à Compressão..... | 37 |
| 1.10.5 Ensaios de Resistência ao Rasgamento..... | 37 |
| 1.10.5.1.1.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 1.11 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS..... | 39 |
| 1.12 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES..... | 44 |
| 1.13 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MISTURAS..... | 45 |
| 1.14 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO..... | 47 |
| 2 CONCLUSÕES..... | 63 |
| 2.1.1.1.1.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 66 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 67 |
| ANEXOS..... | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificação das espumas poliméricas quanto à natureza da célula, propriedades e aplicações..... | 11 |
| Tabela 2 – Formulações testadas na confecção de espumas de LDPE/p-PE..... | 29 |
| Tabela 3 – Índice de fluidez para as misturas dos polímeros LDPE/p-PE..... | 39 |
| Tabela 4 – Densidade aparente das espumas LDPE/p-PE (ASTM D3575)..... | 47 |
| Tabela 5 – Resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) em temperatura ambiente (23°C) de espumas de LDPE/p-PE, conforme norma ASTM D 3575..... | 55 |
| Tabela 6 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão das espumas de LDPE/p-PE no EMIC conforme norma ASTM D695..... | 57 |
| Tabela 7 – Resultados dos ensaios de resistência ao rasgamento de espumas de LDPE/p-PE conforme norma ASTM D 624..... | 59 |
| Tabela 8 – Resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão a 70°C de espumas de LDPE/p-PE, conforme norma ASTM D 3575..... | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Consumo mundial de poliuretano por segmento..... | 5 |
| Figura 2 – Temperatura do interior do carro sob o sol (A) e espumas moldadas em automóveis (B): a) apoio de cabeça; b) descansa braços; c) painéis das portas; d) protetor de cabeça; e) protetor de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de instrumentos; i) tampa do air bag; j) protetor do joelho; k) absorção de ruído; l) console; m) base do tapete; n) tampa do bagageiro..... | 5 |
| Figura 3 – Visão esquemática da estrutura de uma espuma polimérica de célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b)..... | 7 |
| Figura 4 – Mecanismo de formação e crescimento de célula no polímero fundido (● gás dissolvido no fundido / ○ célula)..... | 10 |
| Figura 5 – Síntese da geração dos resíduos sólidos urbanos provenientes da coleta regular em Caxias do Sul (Out/2002)..... | 13 |
| Figura 6 – Usos de espumas de PE: proteção de embalagens (A), proteção de móveis (B), calçados (C), construção civil (D), revestimento de tubulações e cabos (E) e indústria automotiva (F)..... | 15 |
| Figura 7 – Taxa de expansão em função do teor de agente expensor azodicarbonamida (ACA) para espumas de diferentes tipos de HDPE..... | 17 |
| Figura 8 – Estrutura celular de espuma de LDPE que utiliza N ₂ como agente expensor..... | 19 |
| Figura 9 – Processo de obtenção de espumas de PE por moldagem por compressão.... | 21 |
| Figura 10 – Representação geral da extrusão de polímeros contendo agentes físicos de expansão..... | 22 |
| Figura 11 – Representação esquemática de espuma polimérica injetada..... | 23 |
| Figura 12 – Polietileno pós-consumo (p-PE) utilizado na preparação de espumas..... | 26 |
| Figura 13 – Agente expensor azodicarbonamida utilizado na preparação de espumas de polietileno..... | 29 |
| Figura 14 – Moldes de aço-carbono utilizados na preparação de espumas de polietileno: A) molde com 16,8 x 8 cm (com altura variável de 0,3 a 1,2 cm) e B) molde com 12 x 12 x 5 cm..... | 29 |
| Figura 15 – Confecção de espumas de PE utilizando misturador tipo Drais..... | 31 |
| Figura 16 – Expansão da pré-forma de PE..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – Confeção de espumas de PE utilizando misturador de rolos..... | 34 |
| Figura 18 – Pré-forma obtida no misturador de rolos (A) e placa de material expandida (B)..... | 34 |
| Figura 19 – Dispositivo utilizado para os ensaios de deformação permanente à compressão das espumas de polietileno (ASTM D 3575)..... | 36 |
| Figura 20 – Ensaios de resistência à compressão de espumas de polietileno no equipamento EMIC..... | 37 |
| Figura 21 – Ferramenta de corte utilizada para confecção dos corpos de prova para ensaios de resistência ao rasgamento de espumas de polietileno e corpos de prova..... | 38 |
| Figura 22 – Medidas de viscosidade do LDPE e do p-PE em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 40 |
| Figura 23 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 85/15 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 41 |
| Figura 24 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 70/30 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 41 |
| Figura 25 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 60/40 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 42 |
| Figura 26 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 50/50 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 42 |
| Figura 27 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 30/70 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C..... | 43 |
| Figura 28 – Termogramas de calorimetria diferencial de varredura (exploratória) do polietileno pós-consumo e de espumas comerciais de polietileno (curva de fusão) (taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹)..... | 44 |
| Figura 29 – Análise termogravimétrica do ACA puro (A) e do ACA na formulação com LDPE e ativador (B) (taxa de aquecimento de 20°C.min ⁻¹)..... | 45 |
| Figura 30 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE sem agente reticulante em sua formulação (A) e espuma de LDPE com 0,5% de agente reticulante (em massa) em sua formulação (B) (15x)..... | 46 |
| Figura 31 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x..... | 49 |
| Figura 32 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 85/15 (em massa)..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 33 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 70/30 (em massa)..... | 49 |
| Figura 34 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 60/40 (em massa)..... | 50 |
| Figura 35 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 50/50 (em massa)..... | 50 |
| Figura 36 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 30/70 (em massa)..... | 50 |
| Figura 37 – Frequência <i>versus</i> faixa de tamanho de células (μm) para as composições de espumas de polietileno..... | 51 |
| Figura 38 – Frequência <i>versus</i> faixa de área de células (μm^2) para as composições de espumas de polietileno..... | 51 |
| Figura 39 – Micrografias (MEV) de espumas comerciais de polietileno de baixa densidade com aumento de 15x..... | 54 |
| Figura 40 – Ensaios de deformação permanente à compressão em temperatura ambiente (23°C) de espumas de polietileno conforme norma ASTM D 3575..... | 55 |
| Figura 41 – Tensões necessárias para reduzir a espessura das diferentes composições de espumas de polietileno em 50 e 75% do valor inicial..... | 57 |
| Figura 42 – Relação entre tensão <i>versus</i> redução de espessura para espuma de LDPE e espuma LDPE/p-PE 70/30 (% em massa)..... | 58 |
| Figura 43 – Resistência ao rasgamento de espumas de polietileno com diferentes proporções de p-PE incorporadas..... | 59 |
| Figura 44 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação para os corpos de prova que constituem a mediana para a espuma de LDPE e a espuma LDPE/p-PE 60/40 (% em massa)..... | 60 |
| Figura 45 – Ensaios de deformação permanente à compressão a 70°C de espumas de polietileno conforme norma ASTM D 3575..... | 61 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|-------|--|
| ACA | Expansor azodicarbonamida |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| DMA | Análise termo-dinâmica mecânica |
| DPC | Deformação permanente à compressão |
| DSC | Calorimetria diferencial de varredura (exploratória) |
| EVA | Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| LDPE | Polietileno de baixa densidade |
| LLDPE | Polietileno linear de baixa densidade |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| PE | Polietileno |
| PET | Poli(tereftalato de etileno) |
| PP | Polipropileno |
| p-PE | Polietileno pós-consumo |
| PS | Poliestireno |
| PU | Poliuretano |
| PVC | Poli(cloreto de vinila) |
| SBR | Poli[(estireno)-co-(butadieno)] |
| TGA | Análise termogravimétrica |

RESUMO

O uso de polietileno pós-consumo (p-PE) em espumas de polietileno de baixa densidade (LDPE) que utilizam como agente expensor azodicarbonamida (ACA) é assunto deste trabalho. Os polímeros utilizados foram caracterizados, e o p-PE é constituído por uma mistura de LDPE e polietileno de alta densidade (HDPE). Para a preparação das formulações das espumas foram avaliados o desempenho do misturador tipo Draiz e do misturador de rolos. Foram testadas formulações de espumas sem agente reticulante e com agente reticulante (peróxido de dicumila). O misturador de rolos mostrou-se mais eficiente para a preparação de espumas por permitir melhor controle de temperatura e por eliminar etapas intermediárias de processo. As espumas que não utilizam agente reticulante apresentaram colapso das células e menores níveis de expansão. Foram analisados os efeitos da incorporação de diferentes teores de p-PE sobre a morfologia e propriedades mecânicas das espumas de LDPE com 0,5% (em massa) de agente reticulante. As composições de espumas de LDPE/p-PE (em massa) testadas foram: 100/0, 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e 30/70. As micrografias (MEV) das espumas tratadas com software de imagem permitiram verificar forma, distribuição de tamanho e área das células. O p-PE apresenta maior viscosidade em relação ao LDPE virgem, ocorrendo aumento na quantidade de células menores à medida que se incrementa o teor de p-PE na mistura. As espumas obtidas apresentaram elevado grau de heterogeneidade das células em função do baixo teor de agente reticulante utilizado (0,5% em massa), da diferença de viscosidade entre os polietilenos utilizados e pelo fato de o p-PE conter diferente tipo de polietileno em relação ao material virgem. As propriedades mecânicas das espumas com incorporação de p-PE são superiores em relação à espuma confeccionada com LDPE virgem pelo fato de o p-PE conter HDPE, que é um material mais rígido em relação ao LDPE. É possível verificar que existe uma relação entre a matriz polimérica utilizada na espuma e as propriedades do material expandido. O uso de material reciclado em espumas é uma alternativa para reciclagem de polímeros, possibilitando obter espumas com propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico e mercadológico, considerando a aplicação em embalagens de proteção de produtos frágeis. O acréscimo de até 70% em massa de p-PE em formulações contendo 5% de agente expensor dá origem a espumas com faixas de densidade ideal para aplicação em embalagens (25 a 90 kg.m⁻³).

Palavras-chave: espumas de polietileno; polietileno pós-consumo; embalagem de proteção

ABSTRACT

The use of waste polyethylene (p-PE) in low-density polyethylene (LDPE) foams that have azodicarbonamide (ACA) as blowing agent is the topic of this paper. It characterizes used polymers, and p-PE is made of a mixture of LDPE and high-density polyethylene (HDPE). To prepare foams' formulations, it evaluated performance of the Drais mixer and Banbury batch. It also tested foams formulations with and without cross-linking agent (dicumyl peroxide). The Banbury batch showed itself as more efficient to foam processing because it allows a better temperature control and eliminates intermediate steps in the process. Foams without cross-linking agent present cell collapse and lower foaming rates. It analyzed the effect of different amounts of p-PE over the morphology and mechanical properties of LDPE foams that contain 0.5% (weight) of cross-linking agent. Proportions of LDPE/p-PE (weight) tested in foams were: 100/0, 85/15, 70/30, 60/40, 50/50, and 30/70. Foams micrographies (SEM) were treated in image software to verify shape, size distribution, and area of cells. Because p-PE has higher viscosity related to LDPE, it is verified that as the p-PE amount increases in the formulation the number of cells with smaller size and areas increase. Foams presented high degree of cells heterogeneity because of the low amount of cross-linking agent used (0.5% weight), because of the difference in viscosity for used polyethylene, and because p-PE has a different kind of polyethylene in relation to virgin material. Mechanical properties of foams that use p-PE in their formulation are superior than foams made from LDPE, because p-PE contains HDPE, which is more rigid than LDPE. It is possible to verify that there is a relationship between polymeric matrix and expanded material properties. Using recycled material in foams is an alternative to recycle polymers. It makes possible to get foams with interesting properties from the technological and market point of view, considering the application in protection package for fragile products. Adding up to 70% of p-PE (weight) in formulations that contain 5% of blowing agent generates foams with ideal density rage to apply in packages (25 to 90 kg.m⁻³).

Keywords: polyethylene foams; waste polyethylene; protection package

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

As espumas de polietileno são utilizadas pelos Estados Unidos, Japão e por outros países europeus desde a década de 60. No entanto, a partir da década de 80 é que o ritmo de consumo mundial desses materiais acelerou, com o desenvolvimento de novos mercados como Brasil, México e países asiáticos, de novas tecnologias e de novas aplicações [1].

Os dados da área de marketing da Bayer do Brasil [2], líder na produção de agentes expansores à base de azodicarbonamida (ACA), indicam que o consumo total de agentes expansores para a fabricação de espumas de polímeros no país no período 2001-2003 é da ordem de duas mil toneladas/ano e 25% desse consumo destinam-se ao mercado do polietileno.

O consumo de resina termoplástica no Brasil em 2005, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) [3] foi de 4.213.000 toneladas e o polietileno é o termoplástico mais consumido no Brasil com as seguintes participações de mercado: polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) 9%, polietileno de baixa densidade (LDPE) 13% e polietileno de alta densidade (HDPE) 16%, totalizando 38% de participação de mercado.

Conforme dados da ABIPLAST, 42% do material termoplástico consumido no Brasil destinam-se à produção de embalagens. A maior parte desses artefatos, após o uso, não é destinada corretamente e acaba nos lixões. Essa disposição inadequada dos resíduos de polietileno em lixões gera um grave problema ambiental.

O reaproveitamento do polietileno, portanto, é uma alternativa que contribui para reduzir sua disposição em aterros sanitários. O fato de utilizar o material pós-consumo em espumas, além de contribuir para a redução de impacto ambiental, poderá contribuir também para a redução de custos (quando comparado ao custo de espumas confeccionadas a partir de matéria prima virgem).

No setor de transformação de material plástico do país, predominam empresas de pequeno e médio porte que, para se tornarem competitivas diante de empresas de grande porte, precisam adequar e racionalizar seus custos e investimentos. Uma das etapas de melhorias do sistema produtivo é a diminuição do desperdício de matérias-primas por meio da otimização de processos, reciclagem e reaproveitamento dos resíduos gerados nas atividades ou ainda a venda dos resíduos industriais para terceiros visando à produção de bens que possuam valor agregado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da incorporação de polietileno pós-consumo sobre a morfologia e propriedades mecânicas de espumas de polietileno de baixa densidade.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Testar técnicas de preparação de misturas e formulações de espumas de polietileno de baixa densidade sob os aspectos de controle de temperatura e quantidade de etapas;

- confeccionar espumas de polietileno de baixa densidade, para aplicações em embalagens, que utilizem na sua composição polietileno pós-consumo;
- comparar as propriedades morfológicas e mecânicas das espumas de polietileno de baixa densidade com as das espumas de polietileno de baixa densidade com incorporação de polietileno pós-consumo;
- determinar a influência de diferentes teores de incorporação de polietileno pós-consumo sobre as propriedades morfológicas e mecânicas de espumas de polietileno de baixa densidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

2.1.1 Definição e Histórico

Várias definições são dadas para as espumas plásticas, como materiais constituídos por uma fase sólida de uma matriz polimérica e por uma fase gasosa derivada de um agente expensor, chamando-os também de plásticos expandidos ou plásticos celulares [4].

Segundo Michaeli *et al.* (1995), as espumas podem ser definidas como plásticos nos quais estão inseridas bolhas de gás [5] ou como materiais compostos polímero-enchimento, sendo o enchimento as células de gás [6].

Os polímeros poliuretânicos foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937. Portanto, o desenvolvimento comercial dos poliuretanos iniciou no final da década de 30 na Alemanha com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas, enquanto que o desenvolvimento comercial de espumas flexíveis de poliuretano (PU) tem registro da década de 50. Já os poliuretanos na forma expandida para uso em isolamento térmico foram desenvolvidos na década de 60. Atualmente as principais aplicações dos poliuretanos encontram-se na indústria automobilística (espumas semi-rígidas), na construção civil (espumas rígidas), em colchões, estofados e assentos (espuma flexível) e na indústria de calçados (poliuretano micro celular). Os consumos percentuais aproximados, em 2000, nos diferentes segmentos industriais estão apresentados na figura 1 [7].

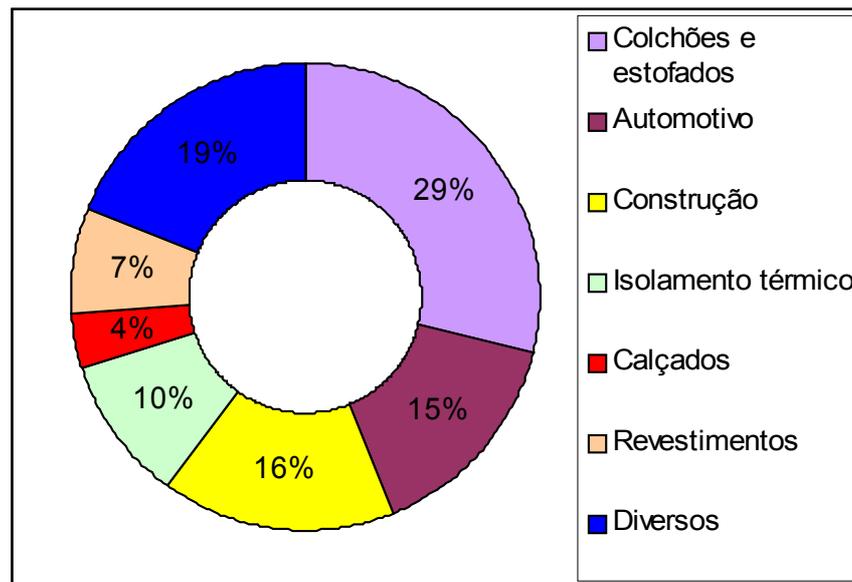


Figura 1 – Consumo mundial de poliuretano por segmento [7]

A indústria automobilística se constitui atualmente num dos maiores consumidores de espumas de PU. A figura 2A ilustra a temperatura do interior do carro sob o sol, enquanto que a figura 2B apresenta os principais componentes dos automóveis que são confeccionados a partir desses materiais.

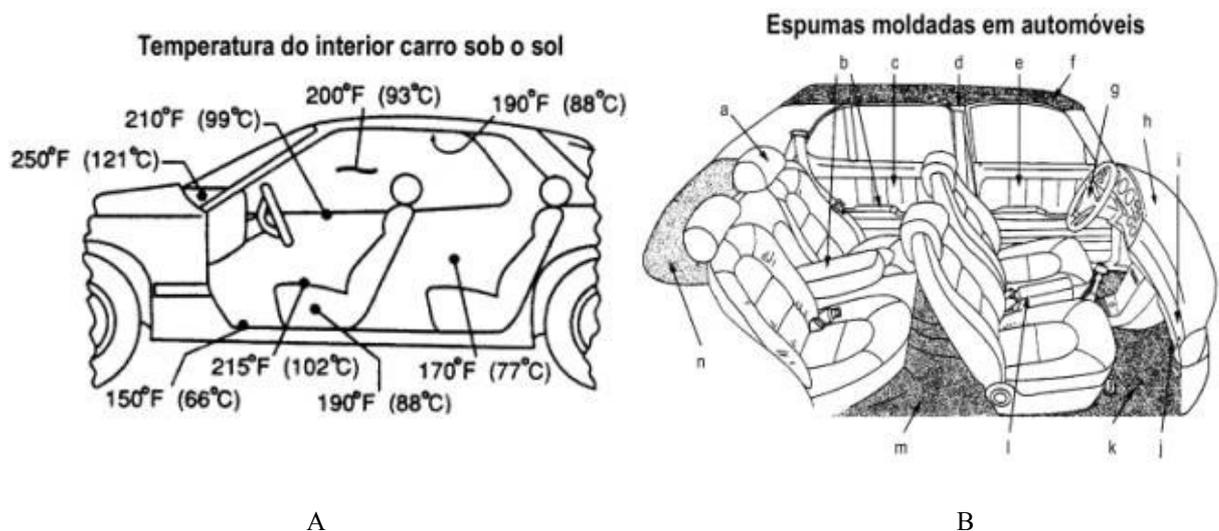


Figura 2 – Temperatura do interior do carro sob o sol (A) e espumas moldadas em automóveis (B): a) apoio de cabeça; b) descanso braços; c) painéis das portas; d) protetor de cabeça; e) protetor de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de instrumentos; i) tampa do air bag; j) protetor do joelho; k) absorção de ruído; l) console; m) base do tapete; n) tampa do bagageiro [7]

Em 1941, a Dow Chemical iniciou as pesquisas para desenvolver o processo comercial de produção de poliestireno (PS) expandido. O primeiro processo contínuo de extrusão para a produção de PS expandido surgiu entre o final da década de 40 e o início da década de 50 e tornou-se a base para os atuais processos de manufatura de PS expandido. O produto desenvolvido foi usado inicialmente para aplicações navais e militares e tinha o nome comercial Styrofoam [1]. O PS expandido chegou no Brasil no início dos anos 60 por intermédio da Isopor® que se tornou sinônimo genérico do poliestireno expandido. Atualmente o grupo francês Knauf detém o controle do Isopor® [8].

2.1.2 Propriedades, Classificações e Mecanismo de Formação de Espumas Poliméricas

As espumas podem ser obtidas a partir de diversos polímeros com a adição de agente expensor para a geração de gás na matriz polimérica. A seleção de um polímero para aplicação na forma de espuma requer a análise das propriedades desejadas, do grau de dificuldade ou facilidade de processamento do material e dos custos de manufatura [9]. Os polímeros que são utilizados em forma celular são: poliuretano (PU), polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), poli[(estireno)-co-(butadieno)] (SBR), entre outros.

As principais propriedades das espumas de interesse técnico são: capacidade de isolamento térmico e acústico; de amortecimento; menor densidade (menor consumo de material) e maior rigidez específica (relação rigidez/peso) [10].

As espumas poliméricas podem ser produzidas com uma grande faixa de

densidades que variam de $1,6 \text{ kg.m}^{-3}$ a 960 kg.m^{-3} . As propriedades mecânicas são geralmente proporcionais à densidade, e é a aplicação da espuma que determina a faixa de densidade em que o material expandido deve ser produzido. Espumas com densidades acima de 240 kg.m^{-3} são utilizadas, por exemplo, em revestimento de cabos e tubulações. Espumas com densidade de 250 kg.m^{-3} são empregadas em isolamento térmico de geladeiras e *freezers*. Já espumas com densidades abaixo de 240 kg.m^{-3} são utilizadas para amortecimento de impacto em embalagens [1,7].

Quanto à natureza das células formadas, as espumas podem ser de célula aberta (figura 3a) ou de célula fechada (figura 3b). Em uma espuma de célula fechada cada célula individual está envolvida por uma parede de polímero, enquanto que em uma espuma de célula aberta as células individuais estão interconectadas, com capacidade para absorver líquidos. Em comparação com espumas de células fechadas, as espumas com células abertas apresentam maior capacidade de absorção de água e umidade, maior permeabilidade a gases e vapores e menor capacidade de isolamento térmico e elétrico [6].

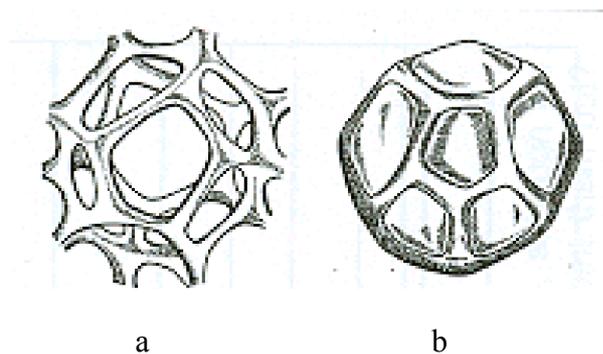


Figura 3 – Visão esquemática da estrutura de uma espuma polimérica de célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b) [1]

Muitos autores classificam as espumas em flexíveis, rígidas ou semi-rígidas, de acordo com a temperatura de transição vítrea (relaxação), com a composição química,

com o grau de cristalinidade e com o grau de reticulação do material [1,4].

A formação da espuma polimérica envolve 3 etapas: formação de bolhas (nucleação), crescimento das bolhas e estabilidade da bolha [1,4].

Para obtenção de espumas a partir de termoplásticos sólidos deve haver a fusão do material, que passa para um estado fluido, e expansão seguida de resfriamento para que ocorra a solidificação e estabilização como espuma.

A primeira etapa na produção de uma espuma é a formação de bolhas de gás em um sistema líquido. Caso as bolhas sejam formadas em um líquido inicialmente homogêneo o processo é chamado de autonucleação. Se existir inicialmente uma segunda fase (especialmente na forma de sólidos finamente divididos) as bolhas se formarão mais facilmente na interface líquido-sólido. O processo nesse caso é chamado de nucleação e as partículas sólidas são chamadas de agentes nucleantes. Na presença de agentes nucleantes a formação de bolhas ocorrerá mais rapidamente e com menores concentrações de gás do que na ausência de agentes nucleantes.

Partículas como SiO_2 e Fe_2O_3 podem ser usadas como agentes nucleantes para a formação de bolhas a partir do gás dissolvido, contribuindo para uma melhor uniformidade da estrutura celular [1,4].

Um aspecto a ser considerado no processo de nucleação é o fato de que o tamanho de espaços livres (vazios no emaranhado das cadeias) na estrutura de um polímero e a quantidade de moléculas de agente expensor que penetram nesses espaços livres dependem da estrutura e das propriedades do polímero. Um mesmo agente expensor utilizado em dois polímeros diferentes apresentará diferentes velocidades de volatilização.

Analisando o aspecto do crescimento de células, para um dado volume de

espuma, o sistema será mais estável com poucas células maiores do que com muitas células pequenas. Esse fator favorece a combinação ou coalescência de células [1], permitindo a perda de bolhas finas e o crescimento no tamanho das células maiores, em um dado tempo.

A pressão crítica para que ocorra o crescimento de célula depende do teor de agente expensor utilizado, da temperatura de fusão do material e da reologia da massa fundida [2,4].

Sistemas nos quais coexistam as fases líquida e gasosa não são facilmente estabilizados. As bolhas que já tiverem se formado na espuma podem continuar se expandindo, combinando-se, entrar em colapso e romper. Isso ocorre pelo fato de essas bolhas serem termodinamicamente instáveis e porque a pressão de gás numa bolha pequena é maior do que em uma bolha grande [4].

O processo de solidificação das bolhas é uma mudança de um sistema do estado gás-líquido para um estado gás-sólido. A taxa de solidificação é influenciada pela transferência de calor, pela quantidade de gás liberada do fundido e pela decomposição do agente expensor.

O tempo de resfriamento deve ser suficientemente longo para evitar que as camadas superficiais do material resfriem, enquanto o centro ainda continue em expansão. A taxa de solidificação também é influenciada pelo tipo de agente expensor químico empregado, visto que, dependendo do expensor sua decomposição, poderá ser uma reação endotérmica ou exotérmica.

A figura 4 representa de forma esquematizada a formação de células e o crescimento de células no polímero fundido. No primeiro momento (figura 4a) o polímero e o agente expensor começam a ser aquecidos, mas ainda estão numa

temperatura na qual não ocorre a decomposição do agente expensor. Com o aumento da temperatura (figura 4b) o agente expensor começa a se decompor. A decomposição do agente expensor prossegue, agora em maior intensidade, (figuras 4c e 4d) de tal forma que a quantidade de gás gerada excede a solubilidade do gás no fundido, formando uma matriz supersaturada e criando as condições para a nucleação. A parcela de agente expensor que não se decompõe provoca o processo de nucleação. O crescimento das células no fundido é apresentado nas figuras 4e, 4f, 4g e 4h. Uma vez formada a célula, o crescimento ocorre pela difusão do gás (em solução na fase líquida) do polímero fundido para dentro da célula. As células crescem até que a pressão atinja um ponto de equilíbrio com a tensão superficial das paredes da célula.

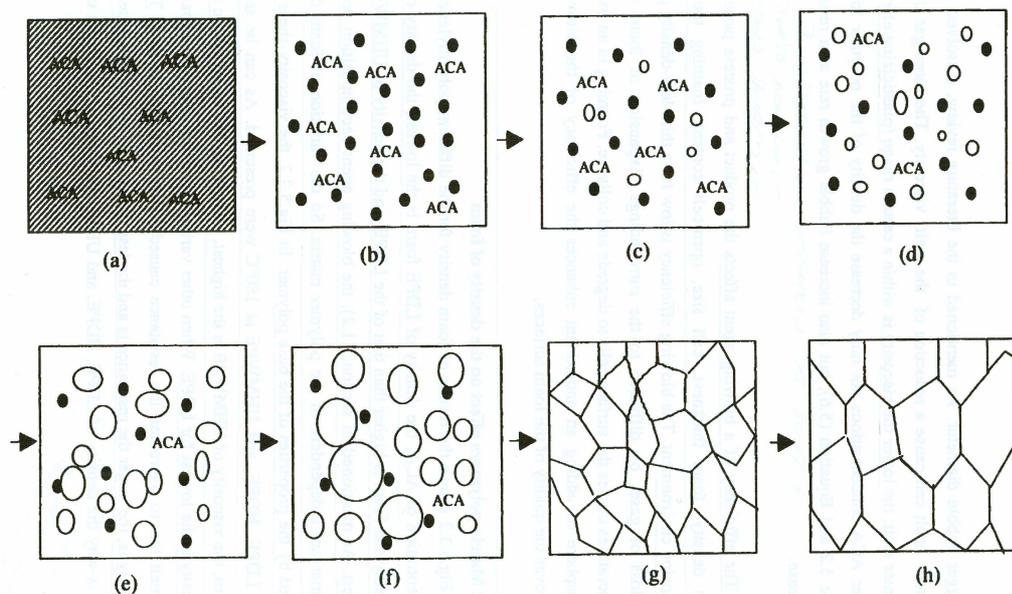


Figura 4 – Mecanismo de formação e crescimento de célula no polímero fundido (● gás dissolvido no fundido / ○ célula) [4]

Outra classificação das espumas poliméricas é de acordo com sua aplicação, como espumas para isolamento (leve, com densidade na faixa de 30 kg.m^{-3} , utilizadas na construção civil), espumas para enchimento (macia e resiliente, utilizadas em colchões e

travesseiros e também para proteção em embalagens de peças frágeis) e espumas estruturais (espuma mais resistente por ter sua superfície endurecida) [6].

Uma classificação também utilizada para as espumas é aquela que leva em consideração a quantidade de gás que está dispersa na matriz polimérica, classificando-as em baixa densidade, média densidade e alta densidade. As espumas de baixa densidade apresentam densidades inferiores a 100 kg.m^{-3} , as espumas de média densidade apresentam densidades de 100 a 600 kg.m^{-3} e as espumas de alta densidade apresentam densidades superiores a 600 kg.m^{-3} [4].

Os diferentes critérios de classificações das espumas poliméricas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Classificação das espumas poliméricas quanto à natureza da célula, propriedades e aplicações [1,4,6]

| CRITÉRIO DE CLASSIFICAÇÃO | CLASSIFICAÇÃO 1 | CLASSIFICAÇÃO 2 | CLASSIFICAÇÃO 3 |
|---|---|---|---|
| Quanto à natureza das células formadas | Célula fechada (cada célula individual está envolvida por uma parede de polímero) | Célula aberta (as células individuais estão interconectadas, com capacidade para absorver líquido) | _____ |
| Quanto à temperatura de transição vítrea (relaxação), composição química, cristalinidade e grau de reticulação | Flexíveis | Rígidas | Semi-rígidas ou semiflexíveis |
| Quanto à aplicação da espuma | Espuma para isolamento (leve, com densidade na faixa de 30 kg.m^{-3} , utilizada em construção civil) | Espuma para enchimento (macia e resiliente, utilizada em colchões e travesseiros e também como proteção para peças frágeis) | Espuma estrutural (mais resistente por ter a superfície endurecida) |

2.1.3 Aplicações de Espumas Poliméricas

O mercado de espumas poliméricas tem como maiores produtores e consumidores desses produtos os Estados Unidos, países da Europa e Japão. No caso

das espumas de PU, por exemplo, em 2002 o consumo mundial foi da ordem de 10 milhões de toneladas e projeções para 2006 indicam um consumo de 11,6 milhões de toneladas. Mais da metade da produção e consumo mundial de PU está concentrada nos Estados Unidos, Europa e Japão [7].

No Brasil, em 2005, apenas 0,75% das resinas termoplásticas (PE, PP, PS, PVC, EVA) consumidas, ou seja, aproximadamente 32 mil toneladas, têm como processo de produção a expansão [3]. Para efeito de comparativo, somente a empresa Zotefoams Plc., maior fabricante de espumas de polietileno do mundo, situada na Inglaterra, produziu no ano de 2000 cerca de 9 mil toneladas de PE expandido [11].

As maiores aplicações das espumas poliméricas encontram-se nas indústrias de móveis, automotiva, de embalagens, de brinquedos, de materiais esportivos, de calçados, no isolamento acústico e térmico na construção civil, na proteção contra choques e vibrações de mercadorias frágeis [1].

2.2 ASPECTOS AMBIENTAIS

2.2.1 O Consumo de Plásticos e a Reciclagem no Brasil

O consumo de plásticos no Brasil ainda pode ser considerado baixo em relação a países de Primeiro Mundo, mesmo com o crescimento do consumo per capita de 11,9 kg em 1993 para 21,5 kg em 2003 [12]. Nos países de primeiro mundo esse consumo é de 70 a 120 kg/per capita [13].

O nível de reciclagem de plásticos no Brasil ainda pode ser considerado baixo. Conforme a Associação Brasileira dos Recicladores de Material Plástico

(ABREMPLAST) [14], em 2004, existem entre 600 a 800 empresas dedicadas a essa atividade no país.

2.2.2 Resíduos Urbanos na Região de Caxias do Sul

Nos últimos estudos realizados pelo Laboratório de Polímeros (LPOL) e Instituto de Saneamento Ambiental (ISAM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) nas cidades de Caxias do Sul e Bento Gonçalves, foi observado que no resíduo urbano o teor de material polimérico é da ordem de 14,6%, e a soma de PE e do poli(tereftalato de etileno) (PET) corresponde a 70% dos polímeros recolhidos [15,16]. Esse valor foi analisado na coleta não seletiva que tem como destino o aterro sanitário. A quantidade de polímero que é enterrada é da ordem de 2.250 toneladas.mês⁻¹.

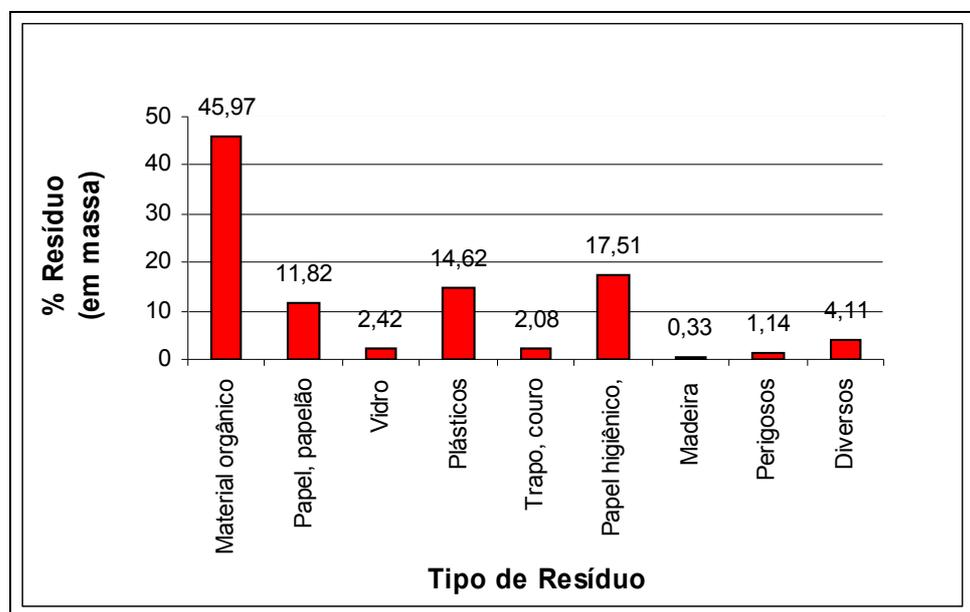


Figura 5 – Síntese da geração dos resíduos sólidos urbanos provenientes da coleta regular em Caxias do Sul (Out/2002)

2.3 ESPUMAS DE POLIOLEFINAS

Em 1942 foi requerida pela DuPont uma patente para preparação de PE expandido empregando nitrogênio como agente expensor. Já em 1945 foi requerida pela empresa Callender's Cable and Construction Co. uma patente para preparação de PE expandido utilizando como agente expensor o dióxido de carbono [4].

No entanto, os processos acima mencionados não foram utilizados ou não atingiram sucesso comercial significativo. A produção comercial de PE expandido em isolamento de cabos elétricos iniciou na década de 50.

As espumas de PE extrudadas foram introduzidas no mercado em 1958 pela Dow Chemical Company, enquanto as espumas de PE reticuladas surgiram no mercado japonês em meados da década de 60. Já as espumas de PE moldadas foram desenvolvidas e introduzidas mais tarde, por volta de 1970, pela BASF, na Alemanha [1].

A maior aplicação das espumas de PE é em embalagens para proteção contra choques e vibrações de produtos frágeis como eletro-eletrônicos, móveis, vidrarias, proporcionando reduções de custos e permitindo maiores níveis de empilhamento (figura 6, a seguir).

A indústria de calçados e a construção civil também aparecem como mercados potenciais. A primeira com destaque para a produção de palmilhas, enchimento para solados e cabedais e a última com a utilização de espumas para isolamento térmico e acústico de lajes, telhados, dutos de ar, tubulações e pisos. No caso da indústria automotiva, as espumas de PE vêm satisfazendo as especificações das montadoras no que diz respeito à resistência mecânica, ao rasgamento, à tração, à deformação, à

presença de agentes químicos e de luz solar em componentes como laterais de portas, coifas de câmbio e pára-sóis.

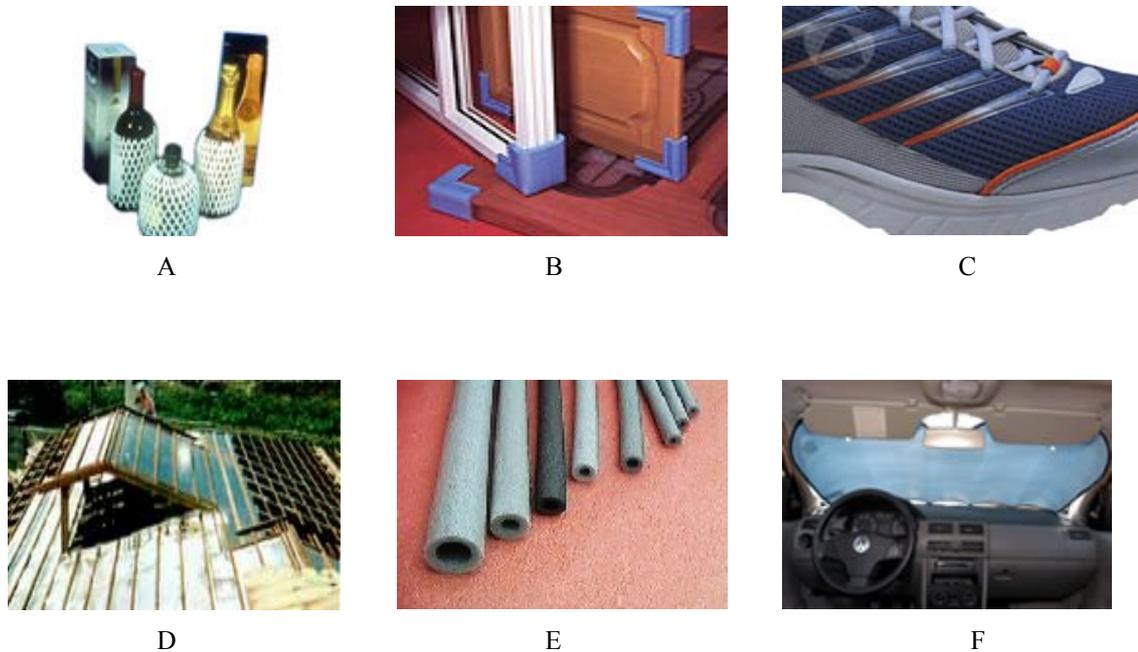


Figura 6 – Usos de espumas de PE: proteção de embalagens (A), proteção de móveis (B), calçados (C), construção civil (D), revestimento de tubulações e cabos (E) e indústria automotiva (F)

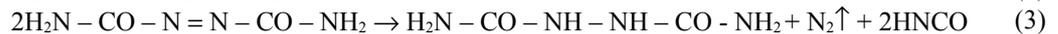
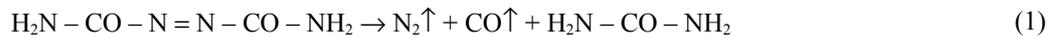
O processo de expansão de materiais poliméricos pode ser realizado com o uso de agentes químicos, os quais se decompõem sob temperatura, liberando gases, ou pelo uso de agentes físicos, que são diretamente adicionados ao polímero durante o processo de moldagem [17].

Os agentes físicos mais empregados são o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), hidrocarbonetos alifáticos, como butano, e o cloro-flúor-carbono (CFC). Os principais agentes expansores químicos são os azo compostos, os derivados de hidrazina, benzoaxinas e tetrazolas [6].

O expansor azodicarbonamida (ACA) gera durante sua decomposição N_2 (65%),

CO (24%), CO₂ (5%), NH₃ (5%) e resíduo sólido (1%). Como a temperatura de decomposição da azodicarbonamida pura é superior à temperatura de processamento do PE, utilizam-se ativadores para reduzir a temperatura de decomposição desse expansor para as condições de trabalho, entre 170 e 180°C [18,19]. O uso de ativadores evita a decomposição do PE e proporciona redução do consumo energético e dos custos de manutenção de equipamentos [18]. De acordo com esses mesmos autores, os ativadores mais utilizados são o óxido de zinco e o estearato de zinco.

Na decomposição da azodicarbonamida podem ocorrer as seguintes reações [6]:



O teor de agente expansor em espumas poliméricas determina a densidade aparente final do material expandido, podendo-se atingir, no caso de placas expandidas de EVA, por exemplo, densidades da ordem de 400 kg.m⁻³ [19].

O efeito do teor de agente expansor sobre a taxa de expansão e as propriedades das espumas poliméricas foi estudado por diversos autores [20-24]. Rodrigue *et al.* descreveram que para espumas de HDPE utilizando ACA como agente expansor existe em relação entre a quantidade de agente expansor e taxa de expansão para teores de até 2,5% em massa (figura 7). À medida que se aumenta o teor de expansor, aumenta-se a taxa de expansão; porém, a partir de 2,5% em massa de agente expansor, têm-se limitações nos níveis de expansão. Isto é explicado porque a solubilidade de um gás em um polímero, a altas temperaturas, é limitada, havendo perda por difusão do gás, e assim comprometendo a eficiência do agente expansor. Trabalho de Zhang [4] analisou que a densidade de espumas de PE é aproximadamente inversamente proporcional a

concentração do expansor ACA para teores menores do que 3% em massa. Acima desses teores de expansor não se verifica diminuição da densidade da espuma.

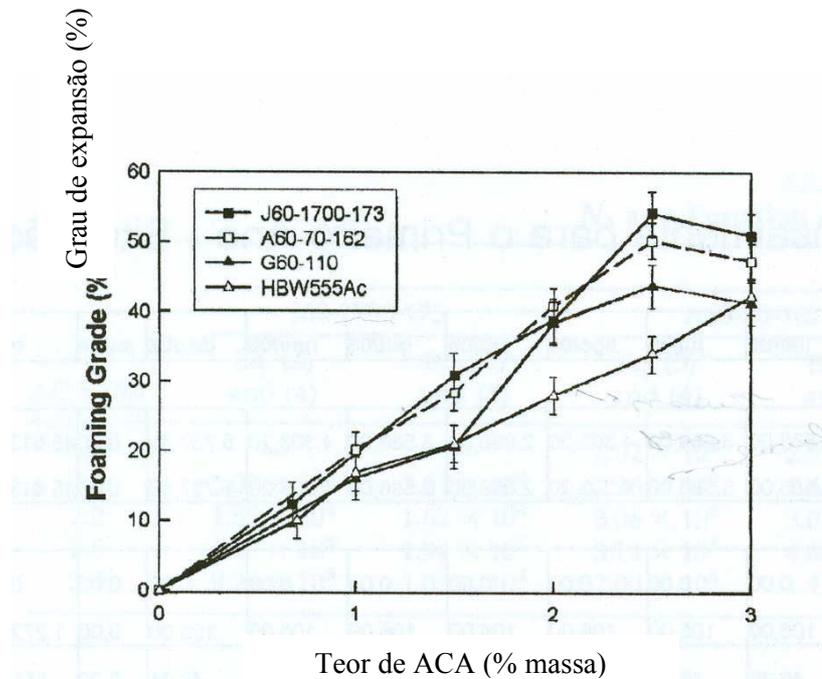


Figura 7 – Taxa de expansão em função do teor de agente expansor azodicarbonamida (ACA) para espumas de diferentes tipos de HDPE [20]

A densidade de espumas obtidas com ACA é influenciada pelo tamanho de partícula do expansor. Quanto menor o tamanho de partícula (maior área superficial) maior a taxa de decomposição observada. Esse efeito é mais relevante em se tratando de expansão livre.

Os agentes reticulantes mais utilizados nos processos industriais de produção de chapas expandidas EVA são o peróxido de dicumila (possui temperatura de decomposição entre 160 e 165°C e odor característico) e o bisperóxido (α,α -dimetilbenzil, que possui temperatura de decomposição entre 170 e 175°C e é inodoro). Os peróxidos iniciam a reticulação a partir de 140°C. O uso de agentes reticulantes em

espumas permite a geração de células pequenas (fechadas) e uniformes que suportam a pressão gerada pelo gás de expansão [19]. Mantendo-se o teor de agente expensor da mistura e aumentando-se o teor de agente reticulante, obtêm-se, espumas com densidades aparentes maior em função da redução da porosidade da chapa [18,19].

O efeito da temperatura de expansão e do tempo de expansão em espumas microcelulares que utilizam o dióxido de carbono como agente expensor foi estudado por Sun *et al.* [25], observando que a densidade relativa das espumas diminui significativamente com o aumento da temperatura de expansão na faixa de 120 a 200°C, a qual foi reduzida de 0,90g.cm⁻³ para 0,38g.cm⁻³. Com relação ao tamanho das células, densidade de células e a densidade relativa da espuma verificaram que permanece constante após 1 minuto de expansão.

A influência do grau de reticulação na decomposição do agente expensor em espumas de poliolefinas foi estudada por Tatibouët *et al.* [26]. O aumento do teor de peróxido na formulação proporciona a decomposição do agente expensor em temperaturas menores pelo fato da reação de reticulação ser exotérmica.

Almanza *et al.* [27] analisaram e caracterizaram a estrutura celular e a morfologia de espumas de PE comerciais de diferentes densidades que utilizam N₂ como agente expensor utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Segundo os autores, a forma das células é similar para espumas de diferentes densidades e as células são isotrópicas (figura 8).

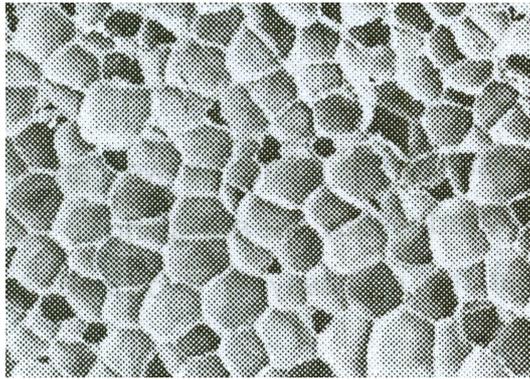


Figura 8 – Estrutura celular de espuma de LDPE que utiliza N_2 como agente expensor [27]

O efeito do teor de talco (carga) sobre a taxa de expansão de espumas de PP extrudadas foi estudado por Naguib *et al.* [28]. A temperatura de processamento deve ser diminuída para haver taxas mais elevadas de expansão quando se utilizam teores elevados de carga.

Gendron e Vachon [29] estudaram o efeito da viscosidade da resina em espumas de polietileno co-octeno injetadas que utilizam ACA como agente expensor. Foram utilizados resinas com diferentes índices de fluidez e vários teores de agente reticulante para definir condições favoráveis para a expansão do polímero. Resinas com viscosidades elevadas não são recomendadas para a obtenção de espumas e o uso de agente reticulante é requerido como forma de manter a expansão e prevenir o colapso. No processo de expansão, deve-se manter um balanço entre viscosidade da resina e teor de agente reticulante.

Gendron e Champagne [30] estudaram espumas de PP utilizando diferentes expansores físicos. Na medida em que ocorre aumento do teor do expensor, verifica-se a diminuição da viscosidade do material, gerando um efeito plastificante. Essa redução de viscosidade é realçada quando a relação entre peso molecular da unidade química de repetição (mero) da resina e o peso molecular do agente expensor físico é aumentada.

O efeito do reprocessamento do PE sobre a morfologia de espumas extrudadas

foi analisado por Kabamba e Rodrigue. O tamanho das células cresce e a densidade de células diminui com o número de vezes que o mesmo polímero é reciclado, indicando uma relação entre a degradação do polímero e o crescimento das células [31].

2.4 PROCESSAMENTO DE ESPUMAS DE POLIOLEFINAS

2.4.1 Moldagem por Compressão

Os equipamentos utilizados no processo de moldagem e compressão incluem a prensa hidráulica e o molde. Todavia se faz necessário, antes, preparar uma mistura homogênea de polímero, agente reticulante (se for utilizado) e agente expensor. Para isso são utilizados os misturadores de rolos.

A formulação para obtenção da espuma polimérica, contendo o agente reticulante (se for utilizado) e o expensor, é aquecida em molde sob pressão. O material é expandido pela pressão exercida pelos gases formados na decomposição do agente expensor e assim formando as células [4]. O processo de obtenção de espumas de PE utilizando a moldagem por compressão é apresentado na figura 9.

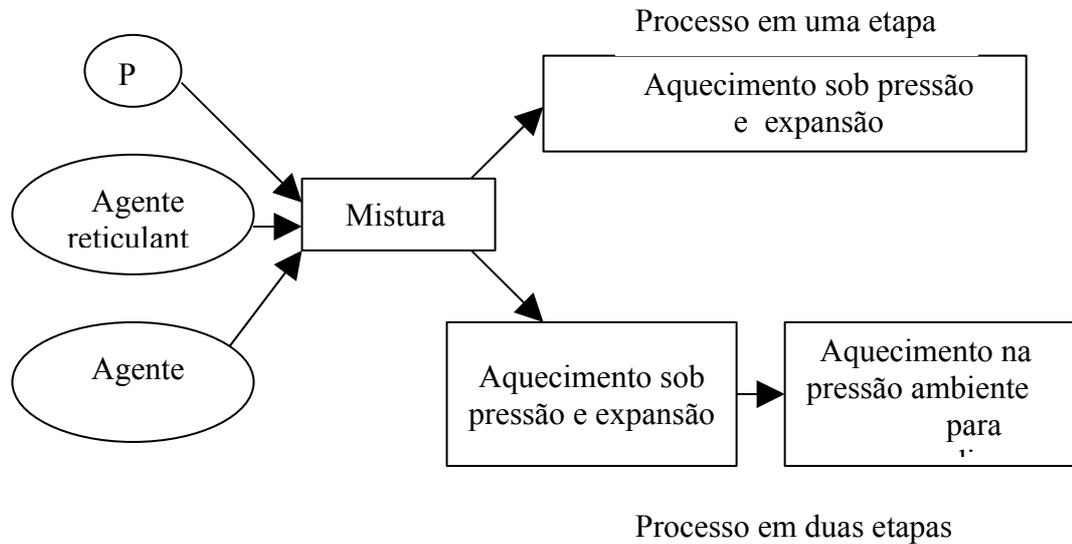


Figura 9 – Processo de obtenção de espumas de PE por moldagem por compressão [1]

2.4.2 Moldagem por Extrusão

O processamento de espumas poliméricas por extrusão é simples e de baixo custo, podendo ser utilizado na obtenção de materiais expandidos na forma de filmes, tubos, chapas e perfis.

No processamento de espumas poliméricas com agente químico de expansão, como por exemplo ACA, utiliza-se o equipamento de extrusão convencional, requerendo um bom controle de temperatura. O agente expansor é decomposto na zona de plastificação e, quando o extrudado é liberado da matriz, ocorre a expansão, formando o material celular.

A extrusão com agente físico, como por exemplo N_2 , consiste em se injetar sob pressão o expansor no canhão da extrusora em um ponto em que o polímero já esteja fundido (figura 10).

A introdução do agente expansor no material fundido provoca redução na

viscosidade do material, resultando na formação de estrutura de célula aberta. Para obtenção de material com célula fechada se faz necessário aumentar a viscosidade do material para evitar a expansão livre. Isso pode ser conseguido com a redução da temperatura da massa, por meio de uma extrusora suficientemente longa cuja rosca possua geometria para evitar o cisalhamento do material [6].

A coextrusão requer maior investimento em equipamentos, sendo utilizada, por exemplo, no caso do PVC rígido expandido. Permite produzir perfis para aplicações externas ou com superfícies pigmentadas e/ou aditivadas, fazendo a extrusão simultânea da camada de PVC rígido e compacto, cobrindo-se a superfície do material com PVC expandido. A camada compacta em geral é extrudada a partir de PVC granulado sobre o PVC expandido, por meio de extrusora monorosca, acoplada no mesmo cabeçote e calibrada após a saída da matriz de extrusão. Dessa forma se obtém o acoplamento entre a camada co-extrudada de PVC compacto e a massa expandida [2].

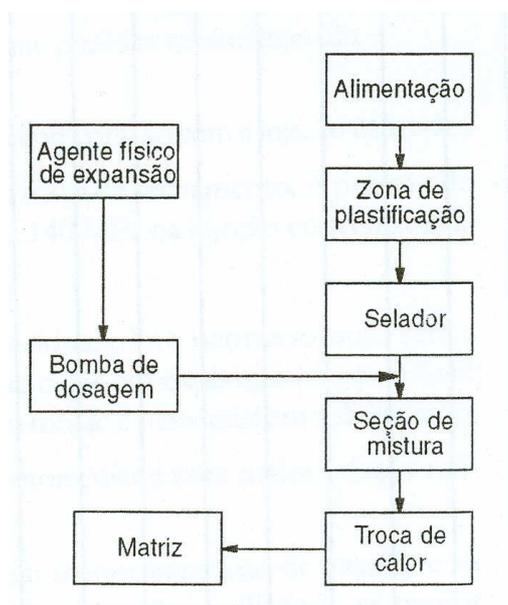


Figura 10 – Representação geral da extrusão de polímeros contendo agentes físicos de expansão [6]

2.4.3 Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é a técnica empregada na produção de artefatos de espuma polimérica estrutural (figura 11). Podem ser utilizados agentes químicos ou físicos de expansão. No caso de se empregar agente físico o mesmo é bombeado após o polímero estar plastificado. Outra possibilidade é a injeção de gás, com a qual o agente expensor físico é adicionado diretamente no molde através de uma via no canal de injeção [6].

Na utilização de agentes químico na injeção, este é alimentado juntamente com o polímero e se decompõe no cilindro de injeção. A quantidade de material injetada deve ser menor que a quantidade necessária para o preenchimento do molde, para permitir a expansão. O material que toca o molde frio tem sua expansão inibida, enquanto o interior do material expande livremente. O produto final obtido tem as camadas superficiais sólidas e núcleo expandido, com gradiente de densidade [6].

As mais importantes variáveis que contribuem para estabelecer o tamanho final de células e sua distribuição são a velocidade de injeção, a temperatura de injeção do fundido e o gradiente de temperatura e pressão no molde.

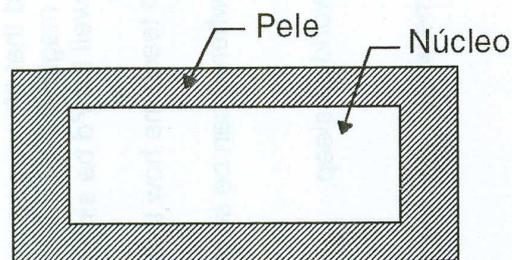


Figura 11- Representação esquemática de espuma polimérica injetada [6]

A injeção de materiais na forma expandida apresenta vantagens em relação à injeção convencional pelo fato de requerer menor pressão de injeção e menor força de fechamento, moldes mais leves e baratos e menor consumo de energia. Por outro lado, as desvantagens desse processo estão na rugosidade superficial da peça (ocorre colapso das células na superfície) e no longo tempo de resfriamento devido à baixa condutividade térmica do material.

Um modelo para efetuar a previsão (simulação) do crescimento das bolhas durante a moldagem por injeção de termoplásticos expandidos e sua influência sobre a evolução do fluxo da resina fundida é apresentado por Weibelhaus [17], permitindo melhorias no processo de forma mais rápida e barata do que se fosse feita diretamente no equipamento de injeção. O modelamento do processo é dividido em 3 etapas: o modelo para o crescimento de bolhas gasosas (descrito por duas equações diferenciais: a primeira descreve o crescimento das bolhas na resina fundida sob uma dada pressão no interior da bolha e a segunda descreve a difusão dos gases desde a resina fundida até a bolha), o modelo para a simulação do fluxo de resina fundida (disponível no programa de simulação Cadmould) e o acoplamento das equações (leva em conta a alteração de valores de densidade, decorrente do crescimento das bolhas, nas equações e também alterações ocorridas na condutividade e difusividade térmica específica em função da presença do gás).

2.4.4 Moldagem Rotacional

A moldagem rotacional é um processo que tem aumentado sua participação no mercado de espumas poliméricas pelo fato de requerer equipamentos e moldes de baixo

custo e por gerar perdas pequenas no processo produtivo. É um processo empregado para produzir peças grandes e artigos de forma complexa com espessuras de paredes uniformes [4]. Dentre exemplos de aplicações de espumas produzidas por rotomoldagem, podem ser citados caixas térmicas para transporte de pescado, paletes e brinquedos [32].

Uma das desvantagens das espumas obtidas por rotomoldagem são as fracas propriedades mecânicas, devido à irregularidade das células obtidas. Segundo Pop-Iliev [33], o controle de tamanho de célula na moldagem rotacional quando se utilizam agentes químicos de expansão é dificultado devido às limitações inerentes características desse tipo de processo, resultando em estruturas celulares finais grosseiras (má distribuição de tamanho de células), razão pela qual se faz necessário compreender os mecanismos que regem o processo de formação, crescimento e estabilização ou colapso das células.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIETILENOS UTILIZADOS

Para a preparação das espumas de polietileno (PE) foram utilizados: polietileno de baixa densidade virgem (LDPE) tipo SX7012, fornecido pela Petroquímica Triunfo S/A (Triunfo – RS) e o polietileno pós-consumo (p-PE) (figura 12), obtido em uma recicladora local (Caxias do Sul – RS), com tamanho de partícula de 1,19 a 4,75 mm. Os dois polietilenos foram caracterizados, conforme metodologia descrita a seguir.



Figura 12 – Polietileno pós-consumo (p-PE) utilizado na preparação de espumas

3.1.1 Densidade

As densidades do LDPE SX7012 e do p-PE foram medidas conforme norma ASTM D 792 [34], por imersão em etanol p.a (Merck), cuja densidade é de $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.1.2 Medidas do Índice de Fluidez

O índice de fluidez do LDPE SX7012 e o do p-PE foram medidos em equipamento marca Dynisco Kayeness Polymer Test Systems, modelo D4001Hv, a uma temperatura de 190°C com carga de 10 kg (ASTM D 1238) [35].

3.1.3 Curva de Viscosidade *versus* Taxa de Cisalhamento

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LDPE SX7012 e para o p-PE foram determinadas em um reômetro de torque, marca Anton Paar, modelo Physica MCR101, a 190°C com frequência variando de 0,001 até 100 s⁻¹, sob atmosfera de N₂ (1m³.h⁻¹). Foram utilizadas amostras com 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

3.1.4 Análise Térmica (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento marca Shimadzu modelo DSC-50 com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ (50 mL.min⁻¹) com a finalidade de identificar a temperatura de fusão do PE, e caracterizar o tipo de PE presente no p-PE e também em espumas comerciais de PE.

3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES E PROCESSAMENTO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO

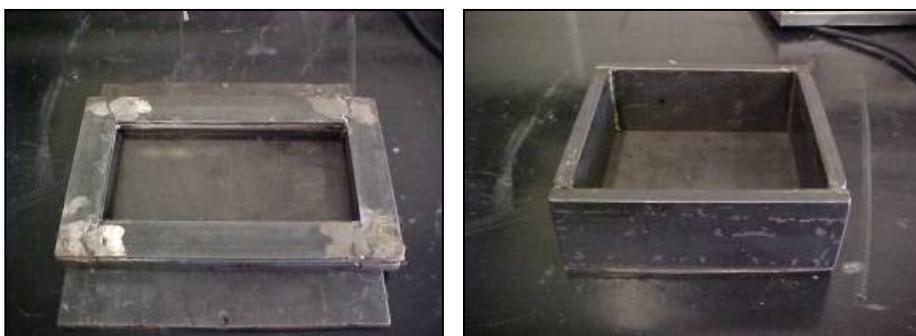
3.2.1 Materiais/Equipamentos Utilizados e Composições Testadas

Foram utilizados os seguintes materiais: polietileno virgem LDPE SX7012, polietileno pós-consumo (p-PE), agente expensor azodicarbonamida (ACA) Planagem CS4M (fornecido pela Bayer S.A. – São Paulo – SP) (figura 13), agente reticulante peróxido de dicumila (fornecido pela Retilox Química Especial – Santana de Parnaíba – SP), ativador óxido de zinco (fornecido pela Global Química Ltda – São Paulo – SP), auxiliar de processo ácido esteárico (fornecido pela Quimibrás Indústrias Químicas S. A. - Rio de Janeiro – RJ).

Quanto aos equipamentos, foram utilizados: misturador tipo Drais, marca MH Equipamentos, modelo 100 (Guarulhos – SP) (figura 15A), moinho de facas de bancada, marca Marconi, modelo MA580 (Piracicaba – SP) (figura 15B), misturador de rolos UCS/Elétron (Caxias do Sul - RS) (figura 17A), prensas aquecidas (marca Schulz, modelo PHS15T (Joinville – SC) (figura 15D) e marca Paschal (Caxias do Sul – RS) (figura 17B)) e moldes vazados de aço carbono adaptados com as medidas e espaçamentos que permitem extrair corpos de provas a partir de placas expandidas (figura 14A e 14B).



Figura 13 – Agente expansor azodicarbonamida utilizado na preparação de espumas de polietileno



A

B

Figura 14 - Moldes de aço carbono utilizados na preparação de espumas de polietileno:

- A) molde com 16,8 x 8 cm (com altura variável de 0,3 a 1,2 cm) e
 B) molde com 12 x 12 x 5 cm

Considerando composições básicas preliminares foram preparadas espumas de PE, com as seguintes formulações descritas na tabela 2:

Tabela 2 – Formulações testadas na confecção de espumas de LDPE/p-PE

| Proporção LDPE/p-PE (% em massa) | *Agente expansor (% em massa) | Agente reticulante (% em massa) | Óxido de zinco (% em massa) | Ácido esteárico (% em massa) |
|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 100/0 | 5 | 0,0 | 1,7 | 1,7 |
| 100/0 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| 85/15 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| 70/30 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| 60/40 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| 50/50 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| 30/70 | 5 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |

- teor fixo de 5% em massa de agente expansor [26]

3.2.2 Análise Térmica (TGA) de Formulações

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50 com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para verificar a temperatura de decomposição do ACA puro e do mesmo expansor misturado com o LDPE SX7012, óxido de zinco e ácido esteárico.

3.2.3 Método de Preparação de Espumas Utilizando Misturador Tipo Drais e Prensa Aquecida

Formulações de espumas de LDPE foram processadas em um misturador tipo Drais com controle do tempo de mistura (30 segundos na primeira velocidade e mais 15 segundos na segunda velocidade), da vazão da água de resfriamento ($12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e da temperatura da água de resfriamento (6°C). A massa misturada no Drais é de 60 gramas. O misturador Drais realiza a fusão dos polímeros por atrito. A primeira velocidade de operação é de 2.565 rpm (início e final da operação) e a segunda velocidade de operação é de 5.145 rpm (durante o processo de mistura).

A mistura obtida no Drais foi moída em moinho de facas de bancada e 30 gramas do pó resultante foram prensadas utilizando molde vazado e prensa aquecida a 125°C , com 5 t (0,32 MPa) por 10 minutos, obtendo-se placas não expandidas (pré-forma) de $16,8 \times 8 \times 0,3$ cm. O resfriamento aconteceu à temperatura ambiente em prensa fria. A figura 15 representa de forma esquematizada o processo descrito.

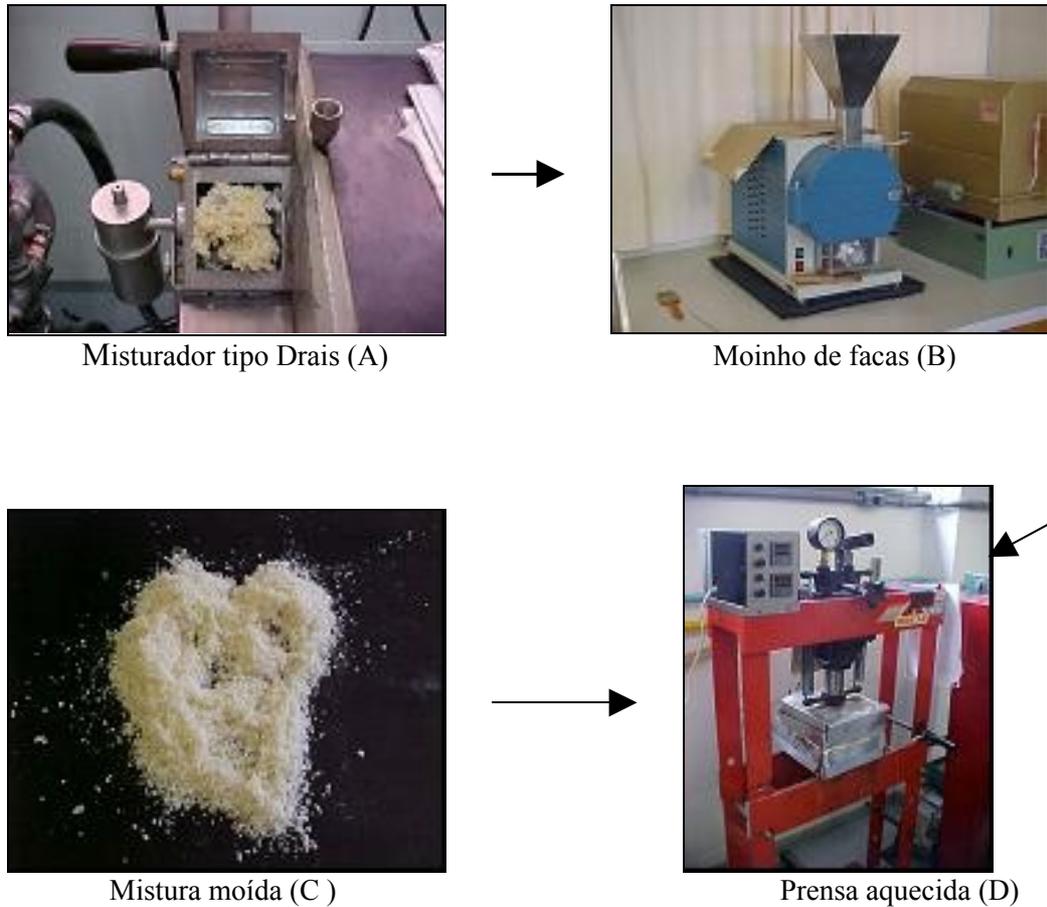
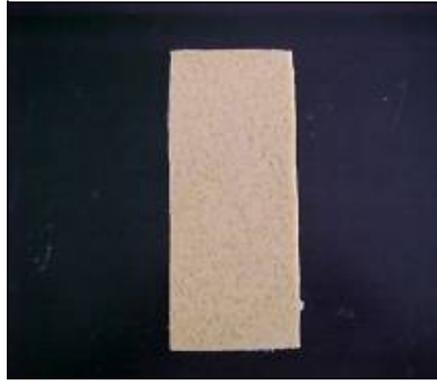


Figura 15 – Confeção de espumas de PE utilizando misturador tipo Drais

A partir das placas não expandidas (pré-forma) foi realizada a expansão do material, utilizando a prensa aquecida a 190°C, com 5 t e tempo de expansão de 10 minutos. O molde vazado com mesma área (16,8 x 8 cm) teve a sua espessura variada em até quatro vezes em relação a sua espessura inicial permitindo a expansão da placa (figura 16).



Pré-forma (A)



Prensa Aquecida (B)



Pré-forma e material expandido (C)

Figura 16 – Expansão da pré-forma de PE

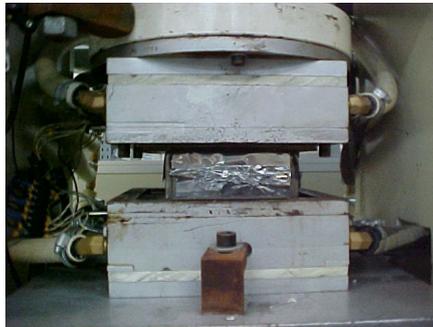
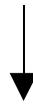
3.2.4 Método de Preparação de Espumas Utilizando Misturador de Rolos e Prensa Aquecida

Numa segunda etapa do trabalho as formulações de espumas de LDPE passaram a ser processadas em um misturador de rolos a uma temperatura de 125°C durante 10 minutos, com velocidade de 2 rpm (no início do processo) até 10 rpm (no final do processo) visando à dispersão do agente expensor, do agente reticulante e do ativador no PE. A massa de material processada no misturador de cilindros é de 50 gramas por formulação.

A pré-forma obtida foi colocada em um molde vazado, com dimensões de 12 x 12 x 5 cm e a expansão foi realizada em prensa aquecida, marca Paschal, com 5 t a 190°C, durante 10 minutos. O resfriamento do molde acontece na própria prensa durante 5 minutos utilizando água da torre de resfriamento dos equipamentos do laboratório. Esse processo é apresentado na figura 17.



Misturador de rolos (A)



Prensa Aquecida (B)

Figura 17 – Confeção de espumas de PE utilizando misturador de rolos

A figura 18 apresenta a pré-forma obtida no misturador de rolos e a placa expandida obtida no processo de moldagem por compressão.

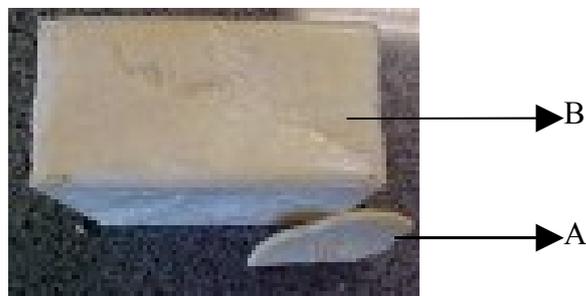


Figura 18 – Pré-forma obtida no misturador de rolos (A) e placa de material expandida (B)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO

3.3.1 Medidas de Densidade Aparente

A densidade aparente de espumas foi medida conforme norma ASTM D 3575 [36]. A expressão densidade aparente é utilizada para materiais celulares devido ao fato da densidade ser calculada com o volume do material expandido. Consiste em medir as dimensões da amostra de espuma e sua massa. A densidade aparente é calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das espumas de PE por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada em equipamento Jeol modelo JSM 6060 do Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com ampliação de 15 vezes. As amostras para os ensaios de MEV foram obtidas por corte criogênico a partir das placas moldadas por compressão. As micrografias obtidas foram tratadas no software Image Tool for Windows Version 3.00 com a finalidade de verificar a forma das células, a distribuição de tamanho e de área das células das diferentes espumas confeccionadas [37].

3.3.3 Ensaios de Deformação Permanente à Compressão

Os ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) das espumas de PE

foram realizados conforme norma ASTM D 3575 [36]. Consiste em utilizar um dispositivo constituído de duas placas metálicas paralelas cuja distância entre elas é regulada por parafusos (figura 19). A amostra de espuma de 5 x 5 x 2,5 cm, cortada a partir da placa moldada por compressão, é colocada entre as placas metálicas e com o aperto dos parafusos a mesma passa a sofrer o efeito da força compressiva. Uma força compressiva que provoque redução de 50% da espessura inicial da amostra é aplicada durante 22 horas a temperatura ambiente (23°C). Terminado o ensaio, aguarda-se mais 24 horas para medir a espessura final da amostra. A deformação permanente à compressão (%) é calculada pela equação:

$$\text{DPC (\%)} = [(\text{espessura inicial} - \text{espessura final}) / \text{espessura inicial}] \times 100\% \quad (4)$$



Figura 19 – Dispositivo utilizado para os ensaios de deformação permanente à compressão das espumas de polietileno (ASTM D 3575)

Os ensaios de deformação permanente à compressão das espumas de PE também foram realizados a 70°C. A única diferença desse ensaio em relação ao ensaio de deformação permanente à compressão à temperatura ambiente é que a força compressiva que provoca a redução de 50% da espessura inicial da amostra é aplicada durante 22 horas a 70°C, ou seja, o ensaio é realizado em estufa. Terminado o ensaio, aguarda-se mais 24 horas para medir a espessura final da amostra. A deformação permanente à compressão (%) é calculada pela equação:

$$\text{DPC (\%)} = [(\text{espessura inicial} - \text{espessura final}) / \text{espessura inicial}] \times 100\% \quad (5)$$

3.3.4 Ensaio de Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão das espumas foram realizados em um equipamento universal de ensaios EMIC modelo DL 3000 (São José dos Pinhais – PR) (figura 20), com velocidade de compressão de $1,3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 75% da sua espessura inicial, conforme norma ASTM D 695 [38].

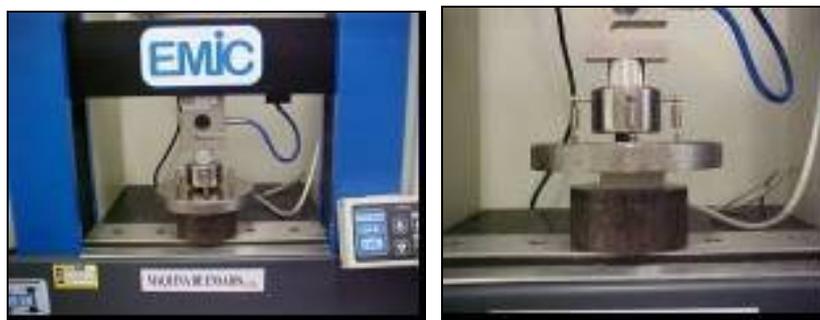


Figura 20 – Ensaio de resistência à compressão de espumas de polietileno no equipamento EMIC

3.3.5 Ensaio de Resistência ao Rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento das espumas de PE foram realizados no equipamento universal de ensaios EMIC DL3000, conforme norma ASTM D 624 [39]. Consiste em medir a tensão necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica de separação de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os corpos de prova foram obtidos a partir da placa moldada por compressão utilizando-se para isso a ferramenta de corte (gabarito, figura 21), conforme recomendado pela norma.

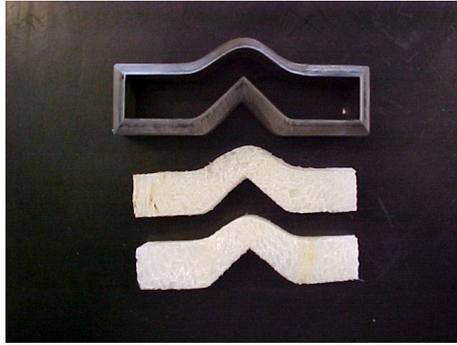


Figura 21 – Ferramenta de corte utilizada para confecção dos corpos de prova para ensaio de resistência ao rasgamento de espumas de polietileno e corpos de prova

3.3.5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS

O certificado de qualidade fornecido pela Petroquímica Triunfo S/A para o lote de produção do material LDPE SX7012 utilizado apresenta a densidade do produto de 921 kg.m^{-3} .

As densidades dos polietilenos utilizados para a confecção de espumas, determinadas conforme norma ASTM 792, são as seguintes: para o LDPE SX7012 $919,63 \pm 3,24 \text{ kg.m}^{-3}$ e para o p-PE $919,06 \pm 11,71 \text{ kg.m}^{-3}$. Portanto, não existem diferenças significativas nas densidades dos polietilenos utilizados na preparação das espumas.

Com relação ao índice de fluidez dos polietilenos, os resultados obtidos foram os seguintes: o LDPE SX7012 apresenta fluidez de $1,74 \pm 0,16 \text{ g.min}^{-1}$, enquanto o p-PE apresenta índice de fluidez de $0,59 \pm 0,01 \text{ g.min}^{-1}$. Também foram determinados os índices de fluidez para as misturas dos polímeros LDPE/p-PE. Proporções LDPE/p-PE (em massa) analisadas foram: 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e 30/70 e o resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Índice de fluidez para as misturas dos polímeros LDPE/p-PE

| Teor de LDPE/p-PE (em massa) | Índice de Fluidez (g.min^{-1}) |
|------------------------------|---|
| 85/15 | $1,16 \pm 0,03$ |
| 70/30 | $0,97 \pm 0,04$ |
| 60/40 | $0,81 \pm 0,02$ |
| 50/50 | $0,81 \pm 0,09$ |
| 30/70 | $0,57 \pm 0,04$ |

A escolha do LDPE comercial virgem utilizado no trabalho levou em consideração o reduzido índice de fluidez do p-PE. Procurou-se um material virgem

disponível no mercado que tivesse um índice de fluidez que se aproximasse do valor do índice de fluidez do p-PE.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do LDPE SX7012 e do p-PE puros, a 190°C, são mostradas na figura 22. O LDPE virgem apresentou viscosidade inferior em relação ao p-PE. A viscosidade do p-PE em relação ao LDPE é maior em torno de 70 a 80%, na faixa de cisalhamento utilizada no ensaio.

A maior viscosidade do p-PE em relação ao LDPE virgem na faixa de cisalhamento analisada está em conformidade com as medidas do índice de fluidez realizadas. Portanto, o resultado obtido já era esperado e indica a maior dificuldade de processar p-PE em relação ao LDPE SX7012.

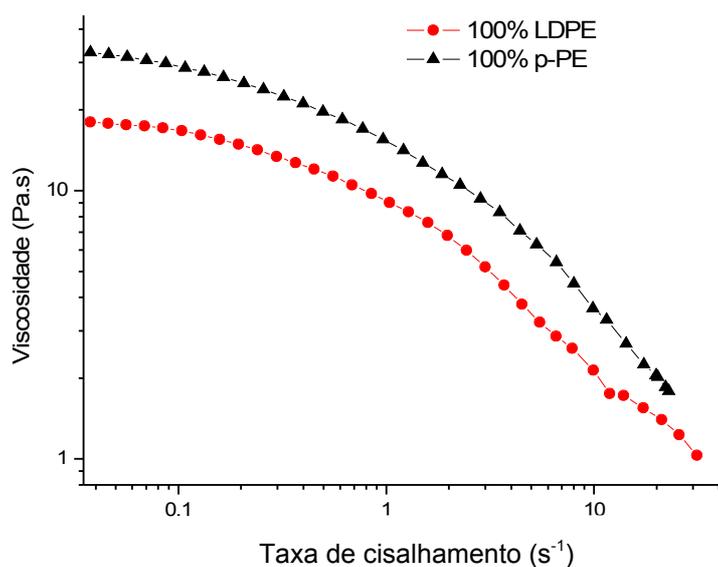


Figura 22 – Medidas de viscosidade do LDPE e do p-PE em função da taxa de cisalhamento a 190°C

Para as misturas dos polímeros LDPE/p-PE, a 190°C, também foram determinadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. As proporções LDPE/p-PE (em massa) analisadas foram: 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e 30/70.

As curvas de viscosidade das composições poliméricas LDPE/p-PE obtiveram, como o esperado, um comportamento intermediário entre as curvas de viscosidade dos polietilenos puros (figuras 23 a 27).

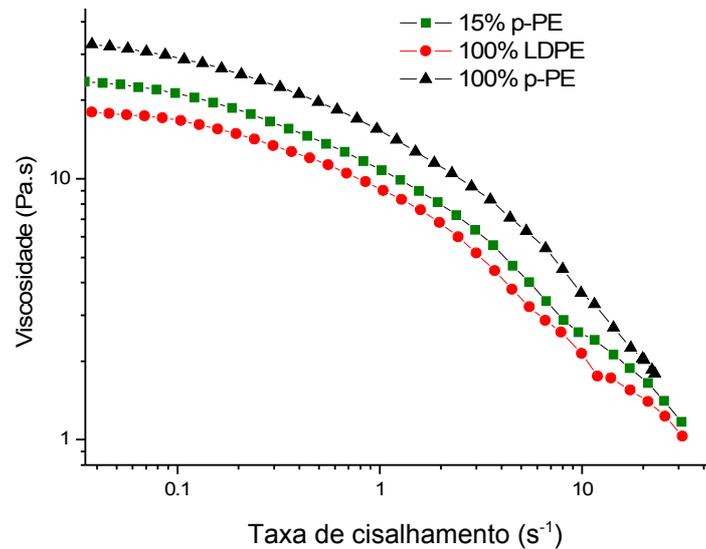


Figura 23 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 85/15 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C

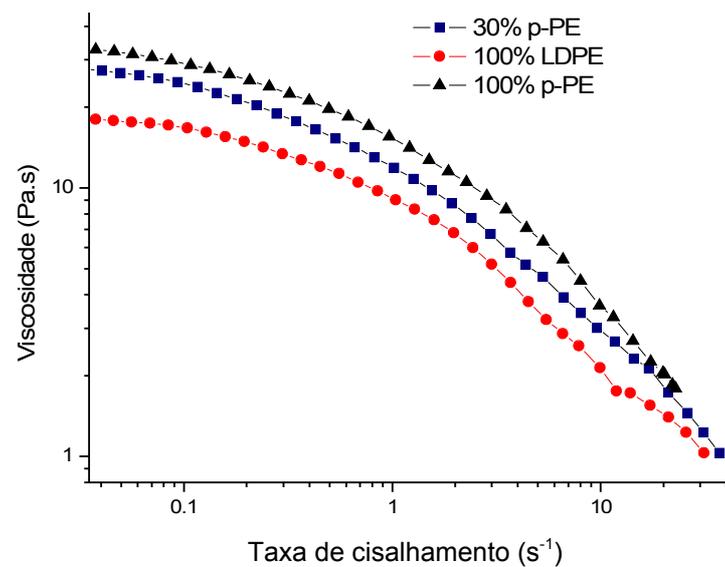


Figura 24 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 70/30 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C

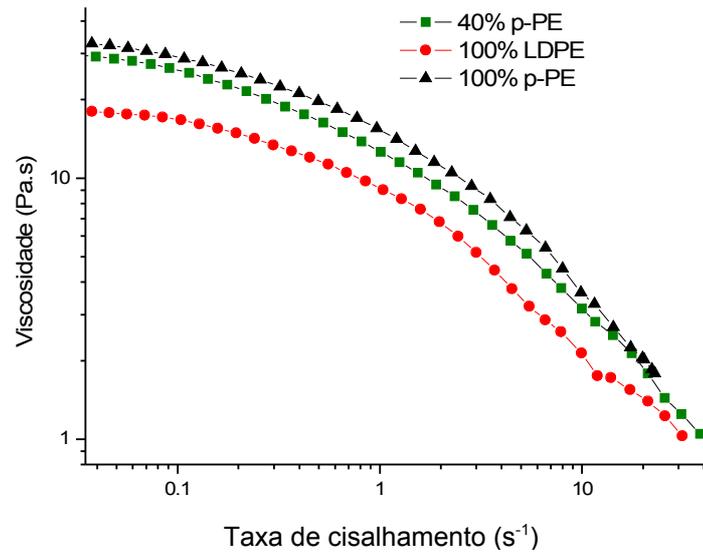


Figura 25 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 60/40 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C

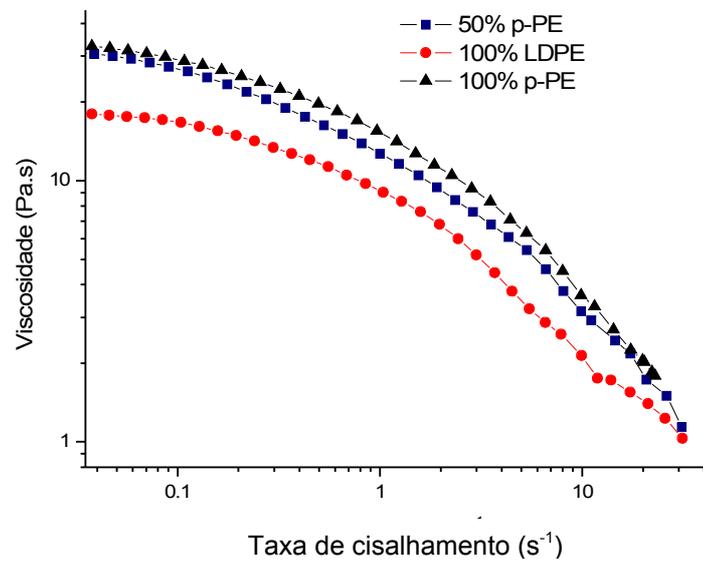


Figura 26 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 50/50 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C

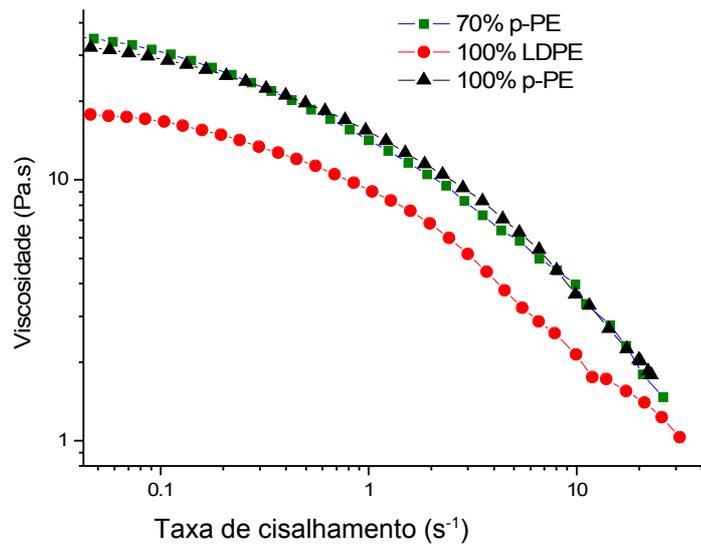


Figura 27 - Medidas de viscosidade do LDPE, do p-PE e da composição LDPE/p-PE 30/70 (em massa) em função da taxa de cisalhamento a 190°C

O tipo de PE presente no p-PE foi determinado por DSC, assim como o tipo de PE utilizado em algumas amostras de espumas comerciais.

Através da temperatura de fusão dos materiais foi possível concluir que o p-PE é constituído por uma mistura de polietilenos, apresentando duas temperaturas de fusão distintas: primeira fusão a 110°C e uma segunda a 125°C (figura 28). Portanto, o p-PE é constituído por uma mistura de LDPE e HDPE.

Com relação às espumas comerciais caracterizadas por DSC (duas amostras distintas), ambas apresentaram, respectivamente, temperaturas de fusão 109 e 111°C, características do LDPE.

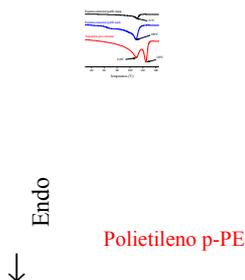


Figura 28 – Termogramas de calorimetria diferencial de varredura (exploratória) do polietileno pós-consumo e de espumas comerciais de polietileno (curva de fusão) (taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

O TGA do expansor azodicarbonamida puro apresenta uma temperatura de decomposição de 239°C (figura 29A), e a temperatura quando na mistura com o LDPE SX7012 e o ativador óxido de zinco fica em 175°C (figura 29B). Esses resultados estão em conformidade com valores encontrados por Buffon e Sakai [18,19]. O uso de ativadores permite trabalhar com uma faixa de temperatura de processamento adequada para o PE, permitindo também redução de custos de energia e desgaste do equipamento. O ativador (óxido de zinco) atua como catalisador na reação de decomposição do expansor (ACA), razão pela qual se teve a redução de temperatura de decomposição de 239°C para 175°C .

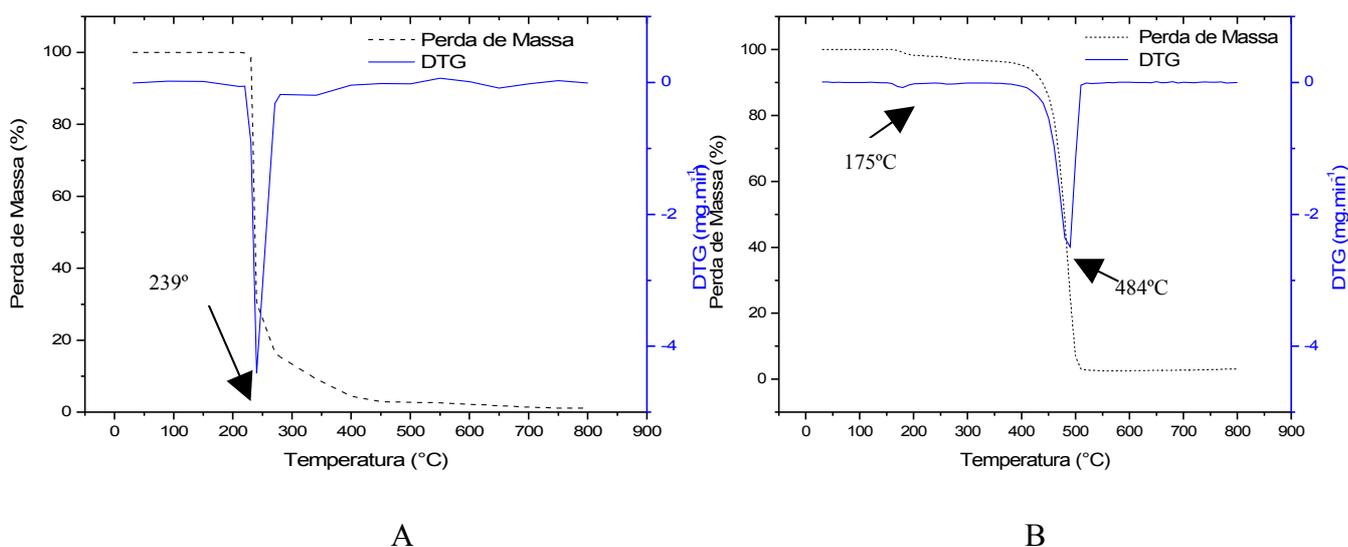


Figura 29 – Análise termogravimétrica do ACA puro (A) e do ACA na formulação com LDPE e ativador (B) (taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹)

4.3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Para a determinação da melhor forma de preparação das formulações para espumas de LDPE com p-PE, foram empregadas duas metodologias: o uso do misturador termocinético tipo Drais e o misturador de rolos.

O uso do misturador tipo Drais não permite um controle acurado da temperatura da formulação, mesmo monitorando variáveis como tempo de mistura, vazão da água e temperatura da água de resfriamento. O controle de temperatura da mistura é fundamental, pois se trata de um material reativo no processamento, não sendo desejada a reticulação e a expansão do material nessa etapa do processo. No caso do misturador tipo Drais existe também a necessidade de moer a mistura obtida (em função da dificuldade de acondicionar o material obtido no molde), de preparar a pré-forma (placa de material não expandida), para depois então realizar a expansão do material.

Em relação ao misturador de rolos é possível obter um melhor controle da temperatura da mistura e também eliminar etapas intermediárias de processo, uma vez que a pré-forma obtida pode ser expandida sem necessidade de moagem.

Pelo fato de se trabalhar com mistura reativa e visando a redução do número de etapas de processo, optou-se neste trabalho por desenvolver a confecção de espumas utilizando o misturador de cilindros. O uso do misturador tipo Draais é viável, conforme demonstrado por Zattera [40], que desenvolveu misturas de resíduos de EVA do setor coureiro-calçadista e de polietileno pós-consumo com esse método. Todavia, essa forma de processamento sofre muito mais a influência da sensibilidade e habilidade do operador do equipamento.

As espumas de LDPE confeccionadas sem o uso de agente reticulante em sua formulação apresentaram colapso das células (figura 30A) e níveis de expansão abaixo do esperado para aplicações das espumas em embalagens de proteção (para as quais são desejadas densidades menores do que 100 kg.m^{-3}). A menor densidade aparente obtida na formulação sem o uso de agente reticulante foi de $207,13 \pm 3,85 \text{ kg.m}^{-3}$.

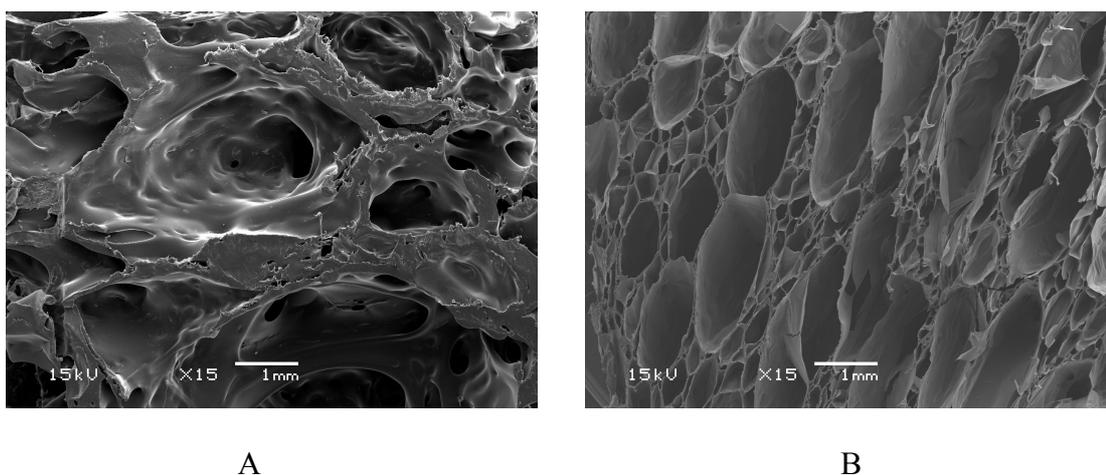


Figura 30 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE sem agente reticulante em sua formulação (A) e espuma de LDPE com 0,5% de agente reticulante (em massa) em sua formulação (B) (15x)

Portanto, neste trabalho foram caracterizadas somente as espumas de

LDPE/p-PE cujas formulações foram preparadas no misturador de rolos (e posteriormente expandidas por moldagem por compressão) e que utilizam 0,5% em massa de agente reticulante (figura 30B) [4, 26].

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIETILENO

A densidade aparente das espumas de LDPE/p-PE (com 0,5% em massa de agente reticulante), para as diferentes composições testadas, foi determinada conforme norma ASTM D 3575 e está apresentada na tabela 4.

Tabela 4 – Densidade aparente das espumas LDPE/p-PE (ASTM D3575) [35]

| Teor de LDPE/p-PE (em massa) | Densidade aparente da espuma (kg.m ⁻³) |
|------------------------------|--|
| 100/0 | 61,47 ± 3,89 |
| 85/15 | 61,51 ± 1,99 |
| 70/30 | 62,21 ± 1,81 |
| 60/40 | 65,07 ± 3,09 |
| 50/50 | 64,40 ± 0,14 |
| 30/70 | 63,09 ± 0,38 |

Considerando que a massa de material utilizada nas formulações para a confecção das espumas foi fixada em 50 gramas e que as dimensões do molde utilizado no processo de moldagem por compressão não variam, as densidades das espumas obtidas deveriam ser as mesmas, independentemente da composição.

Observam-se diferenças nos valores de densidade que são atribuídos principalmente ao fato de existir um gradiente de densidade do material ao longo da placa expandida. Isso ocorre pelo fato da temperatura no centro do molde não ser a mesma das regiões mais externas do mesmo. O resfriamento do molde, e conseqüentemente do material, também acontece em velocidades diferentes se forem comparados o núcleo do material com as camadas mais superficiais. De qualquer forma

essas diferenças de densidades não são de uma ordem de grandeza que possam interferir ou influenciar num comparativo de propriedades entre essas espumas.

A densidade aparente de uma espuma comercial de LDPE utilizada como calço em embalagens, foi medida, conforme norma ASTM D 3575. O valor encontrado foi de $28,91 \pm 0,50 \text{ kg.m}^{-3}$. O comparativo das propriedades das espumas de LDPE/p-PE com essa espuma comercial deve levar em consideração que o material comercial possui densidade diferente, é obtido por outro processo produtivo (por extrusão) e utiliza outro tipo de agente expensor (gás butano).

Formulações com teores superiores a 70% de p-PE (em massa) foram testadas, porém com a quantidade de 50 gramas de material fixada para cada formulação não se consegue, a partir de 70% de p-PE, o preenchimento total do molde e um bom acabamento superficial da placa expandida. Pela mesma razão não foram confeccionadas espumas feitas exclusivamente de p-PE. Composições com mais de 70% de p-PE não permitem obter níveis de expansão do material para a faixa de densidade desejada.

Nas figuras 31 a 36 são apresentadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das diferentes composições de espumas de LDPE/p-PE com ampliação de 15 vezes, conforme proposta de visualização de distinção de poros. A análise de imagens através do software Image Tool for Windows Version 3.00 [37] permite verificar a distribuição de tamanho e de área das células para as diferentes composições testadas. A análise dos resultados da morfologia das espumas segue a metodologia utilizada por Zattera [40] em espumas de EVA, a qual permite uma melhor interpretação dos resultados por meio da análise de imagens.

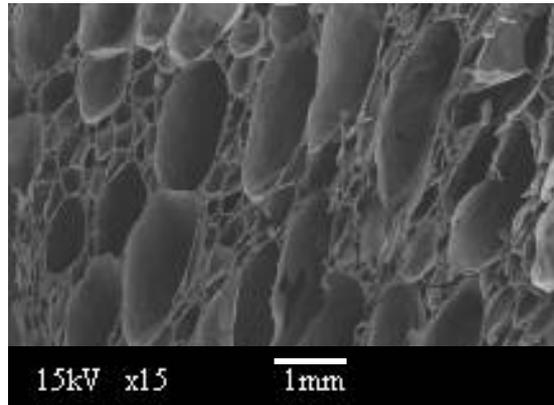


Figura 31 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x

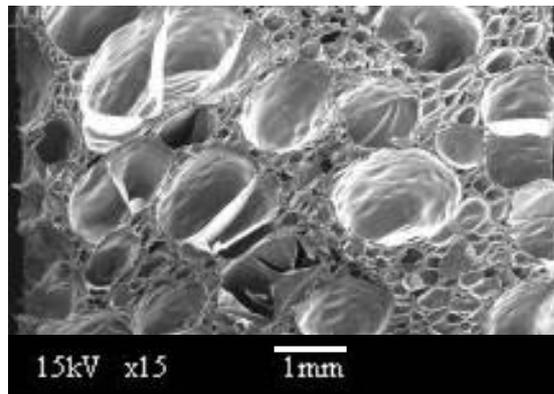


Figura 32 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 85/15 (em massa).

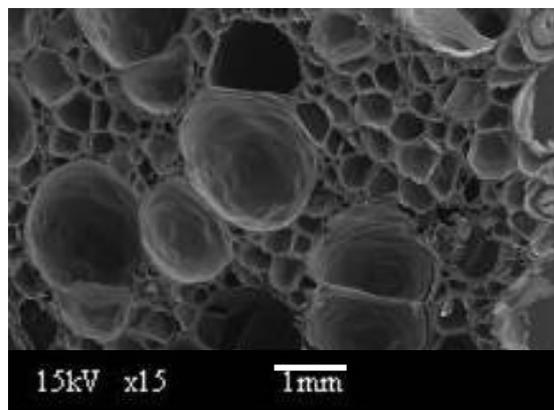


Figura 33 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 70/30 (em massa)

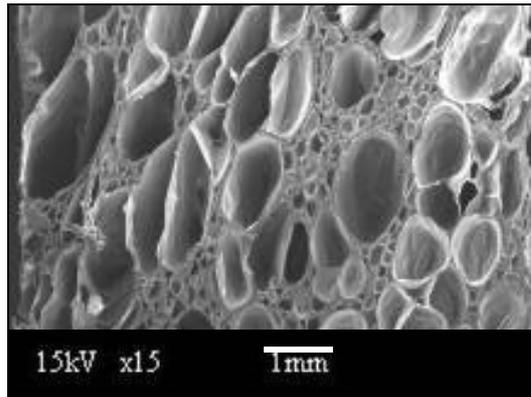


Figura 34 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 60/40 (em massa)

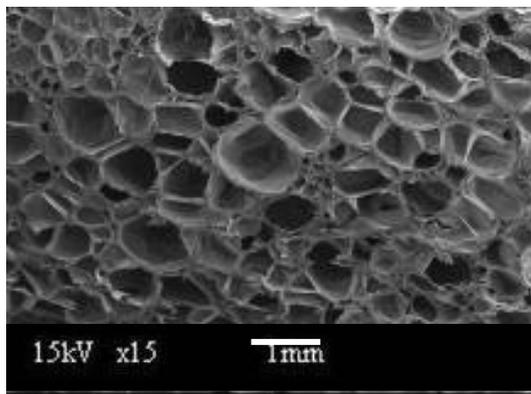


Figura 35 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 50/50 (em massa)

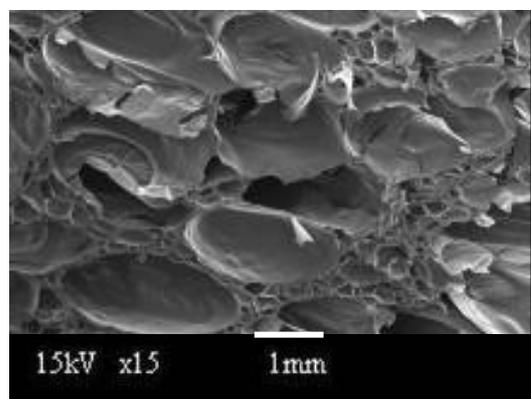


Figura 36 – Micrografia (MEV) de espuma de LDPE com aumento de 15x com proporção de LDPE/p-PE 30/70 (em massa)

Os resultados da análise das imagens das espumas através do software são apresentados na forma de gráficos de frequência *versus* faixa de tamanho das células (figura 37) e também frequência *versus* faixa de área das células (figura 38). A frequência é definida como o número de células existentes no intervalo considerado em relação ao número total de células existentes na amostra analisada.

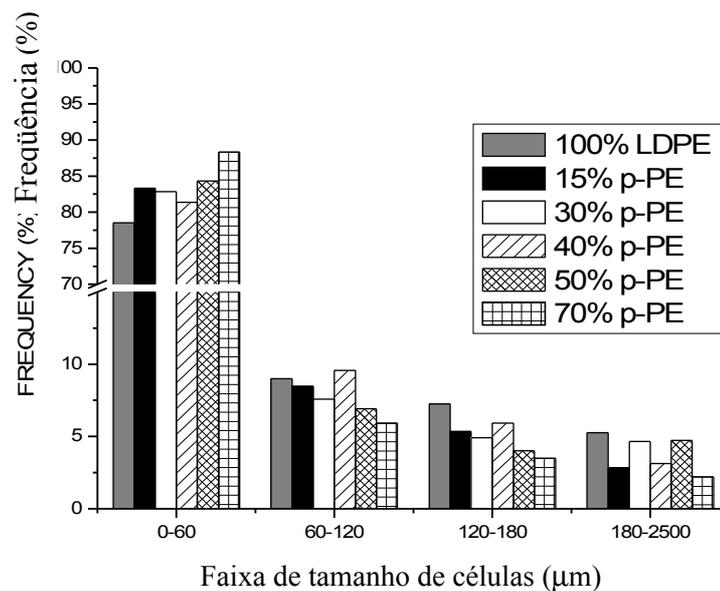


Figura 37 – Frequência *versus* faixa de tamanho de células (µm) para as composições de espumas de polietileno

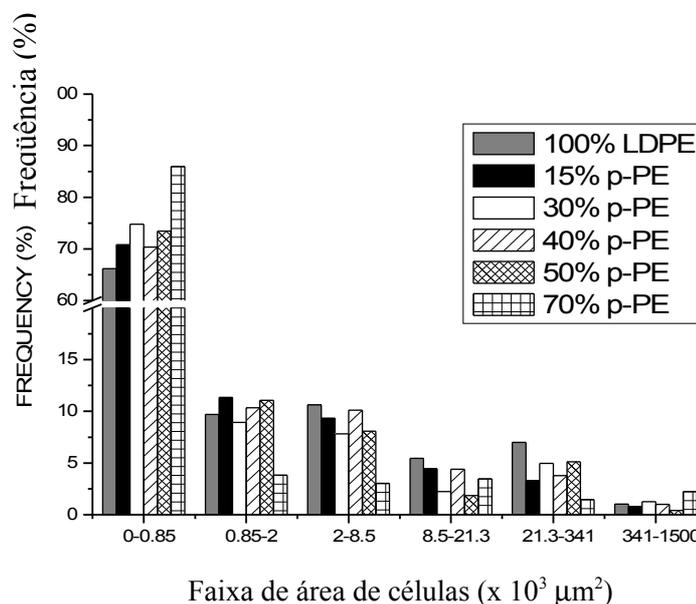


Figura 38 – Frequência *versus* faixa de área de células (μm^2) para as composições de espumas de polietileno

As composições das espumas com incorporação de p-PE apresentaram aumento na frequência de células com menores tamanhos (0 a $60\mu\text{m}$) e menores áreas (0 a $850\mu\text{m}^2$) em relação à composição que utiliza somente LDPE virgem.

Células com até $60\mu\text{m}$ de tamanho representam 78% do total das células para a espuma confeccionada com LDPE virgem, enquanto para as espumas obtidas a partir das composições LDPE/p-PE (em massa), 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e 30/70 esses percentuais são respectivamente 83, 82, 81, 84 e 88%. Em relação à espuma obtida a partir de LDPE virgem a composição LDPE/p-PE 30/70 apresenta um crescimento de 12% na frequência de células com faixa de tamanho de até $60\mu\text{m}$. De forma análoga, as composições que utilizam p-PE apresentam menores frequências de células com maiores tamanhos e maiores áreas em relação à composição que utiliza unicamente LDPE virgem. A redução na frequência de células com tamanhos superiores a $180\mu\text{m}$ é de 5% para 2% quando se compara a espuma confeccionada a partir de material virgem em relação à espuma LDPE/p-PE 30/70, ou seja, redução de 58% (figura 37).

Com relação à área das células, as células com até $850\mu\text{m}^2$ representam 66% do total das células para a espuma confeccionada com LDPE virgem, enquanto para as espumas obtidas a partir das composições LDPE/p-PE (em massa), 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e 30/70 esses percentuais são respectivamente 71, 74, 70, 73 e 86%. Em relação à espuma obtida a partir de LDPE virgem a composição LDPE/p-PE 30/70 apresenta um crescimento de 30% na frequência de células com faixa de área de até $850\mu\text{m}^2$ (figura 38).

O efeito da maior viscosidade do p-PE em relação ao LDPE sobre a morfologia das espumas pode ser analisado nessa metodologia. O aumento na quantidade de células

menores com o incremento do teor de p-PE na formulação das espumas pode ser justificado pelo fato de o p-PE ter viscosidade maior do que o LDPE SX7012. À medida que se aumenta o teor de p-PE na composição, criam-se dificuldades para a formação de células em função da maior viscosidade do material, o que pode ser observado de forma mais acentuada na composição LDPE/p-PE 30/70 (figuras 37 e 38).

Um método de determinação do número de células por unidade de área e distribuição de tamanho de células utilizando software de análise de imagem (Image Pro Plus Image) também foi descrito por Rodrigue em espumas de HDPE [20]. Os resultados obtidos pelo autor são similares aos resultados obtidos no trabalho realizado. Rodrigue estabeleceu uma relação entre o peso molecular do polímero e o tamanho de células das espumas. À medida que se aumenta o peso molecular do PE, menor é o tamanho das células obtidas nas espumas.

O grau de heterogeneidade das células das espumas analisadas, que pode ser definido pela razão entre o tamanho das células maiores e das células menores, é alto provavelmente em função do baixo teor de agente reticulante utilizado nas formulações (0,5% em massa) e da diferença de viscosidade entre os polietilenos utilizados. Tatibouët *et al.*, por exemplo, utilizaram de 0,87% até 2,5% (em massa) de agente reticulante em espumas de poliolefinas [26]. Observa-se que as células possuem forma alongada na direção da expansão do material e que as espumas confeccionadas apresentam estrutura de célula fechada (conforme apresentada na figura 3b).

Os resultados obtidos, no que diz respeito ao tamanho de célula em função da viscosidade do material, em relação à heterogeneidade de células e também em relação à forma das células, estão de acordo com os resultados obtidos em trabalhos realizados por outros autores [4, 20].

A figura 39 apresenta a micrografia (MEV) de duas espumas comerciais de LDPE com ampliação de 15 vezes.

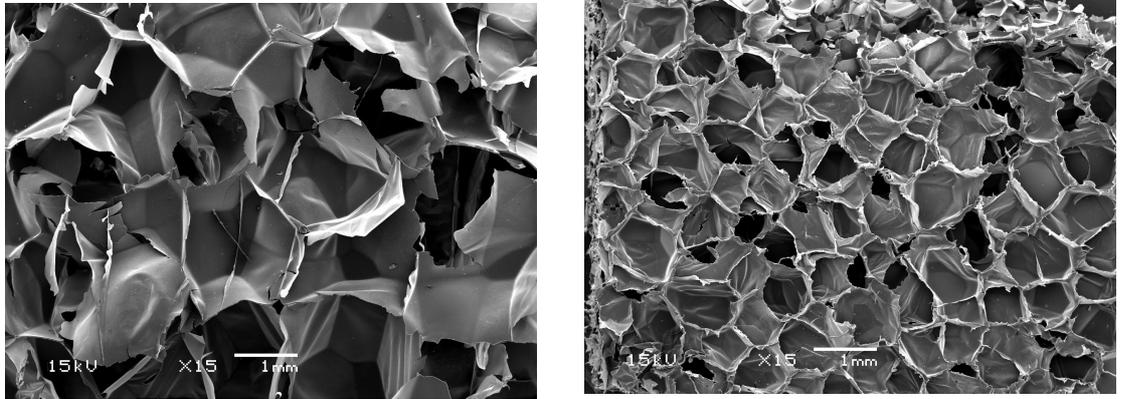


Figura 39 – Micrografias (MEV) de espumas comerciais de polietileno de baixa densidade com aumento de 15x

Os resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão em temperatura ambiente (23°C) das espumas de LDPE/p-PE são apresentados na figura 40. Conforme recomenda a norma ASTM 3575, a espessura final da amostra foi medida 24 horas após o término do ensaio.

Observa-se que, à medida que se incrementa o teor de p-PE na formulação das espumas, aumenta-se a deformação permanente após as 24 horas do término do ensaio. Todas as composições que utilizam p-PE apresentam deformação permanente à compressão superiores à espuma que utiliza exclusivamente LDPE virgem. O aumento na deformação permanente à compressão, em relação à espuma de LDPE virgem, é de 90% para a composição LDPE/p-PE 85/15. Para a composição LDPE/p-PE 30/70 a deformação permanente à compressão chega a triplicar em relação à espuma de LDPE virgem (passa de 4,28% para 13,02%) (figura 40). O resultado pode ser atribuído ao fato do p-PE conter HDPE, ou seja, à medida que se aumenta o teor de p-PE a espuma torna-se menos flexível.

As propriedades que dependem da cristalinidade do polímero, tais como rigidez e dureza, resistência ao rasgamento e resistência à flexão, crescem com o aumento da densidade ou diminuição das cadeias curtas do polímero. Portanto, o HDPE apresenta aumento nessas propriedades mecânicas em relação ao LDPE. Por outro lado, o LDPE apresenta maior resistência ao impacto do que o HDPE [41,42].

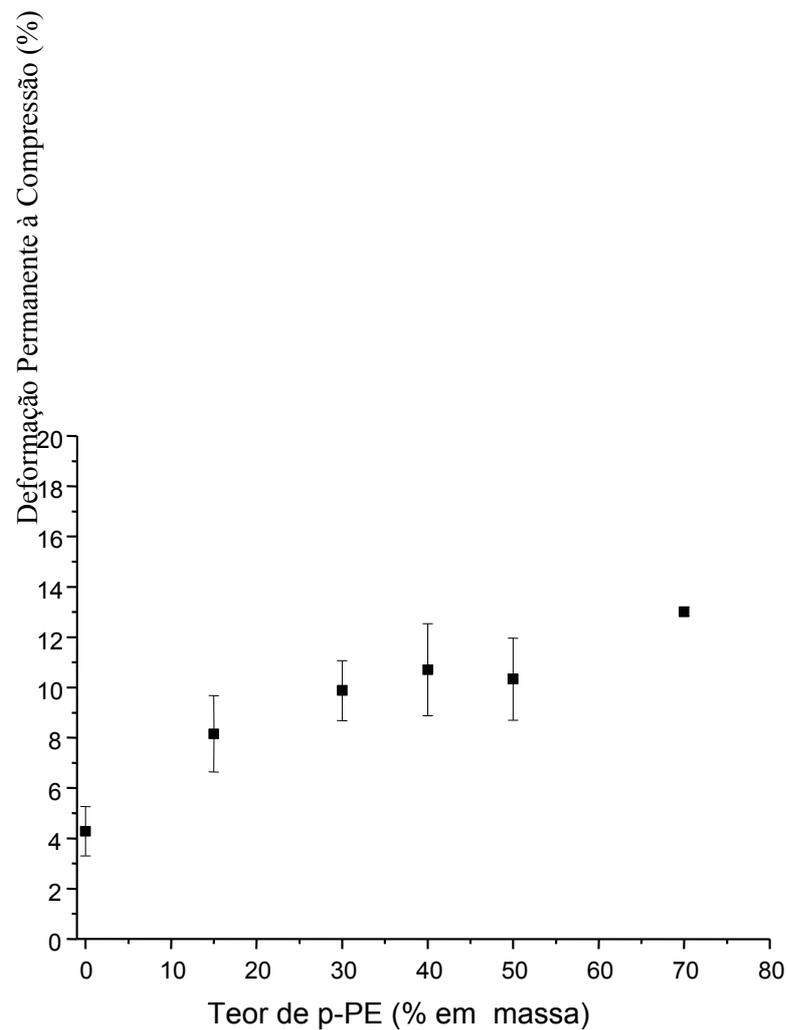


Figura 40 – Ensaio de deformação permanente à compressão em temperatura ambiente (23°C) de espumas de polietileno conforme norma ASTM D 3575

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão

(DPC) em temperatura ambiente (23°C) de espumas de LDPE/p-PE, conforme norma ASTM D 3575

| Teor de LDPE/p-PE (% em massa) | DPC (%) da amostra após 24 h do término do ensaio |
|--------------------------------|---|
| 100/0 | 4,28 ± 0,98 |
| 85/ 15 | 8,16 ± 1,52 |
| 70/30 | 9,88 ± 1,19 |
| 60/40 | 10,71 ± 1,83 |
| 50/50 | 10,33 ± 1,63 |
| 30/70 | 13,02 ± 0,19 |

O ensaio de deformação permanente à compressão em temperatura ambiente (23°C) foi realizado na espuma comercial de LDPE e o resultado final obtido foi uma DPC de 25,76% ± 4,55.

Os ensaios de resistência à compressão das espumas foram realizados em um equipamento universal de ensaios (EMIC), com velocidade de compressão de 1,3mm.min⁻¹, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 75% da sua espessura inicial. A figura 41 apresenta os valores de tensão necessários para reduzir a espessura das espumas testadas em 50% e 75% da espessura inicial da amostra.

Analisando os dados da tabela 6, verifica-se que todas as espumas que utilizam p-PE em sua composição requerem valores maiores de tensão, em relação à espuma confeccionada exclusivamente a partir de LDPE virgem, para sofrerem reduções de espessura de 50% e 75% do valor da espessura inicial. Essas diferenças estão na faixa de 30% para as composições LDPE/p-PE (em massa) 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e chegam até a 80% para a composição LDPE/p-PE 30/70. Esse comportamento se deve à composição do p-PE (que é mais rígido por conter HDPE) e também à morfologia da espuma com incorporação de p-PE [43,44]. Conforme verificado na análise morfológica das espumas, à medida que se aumenta o teor de p-PE na formulação aumenta-se a

quantidade de células pequenas.

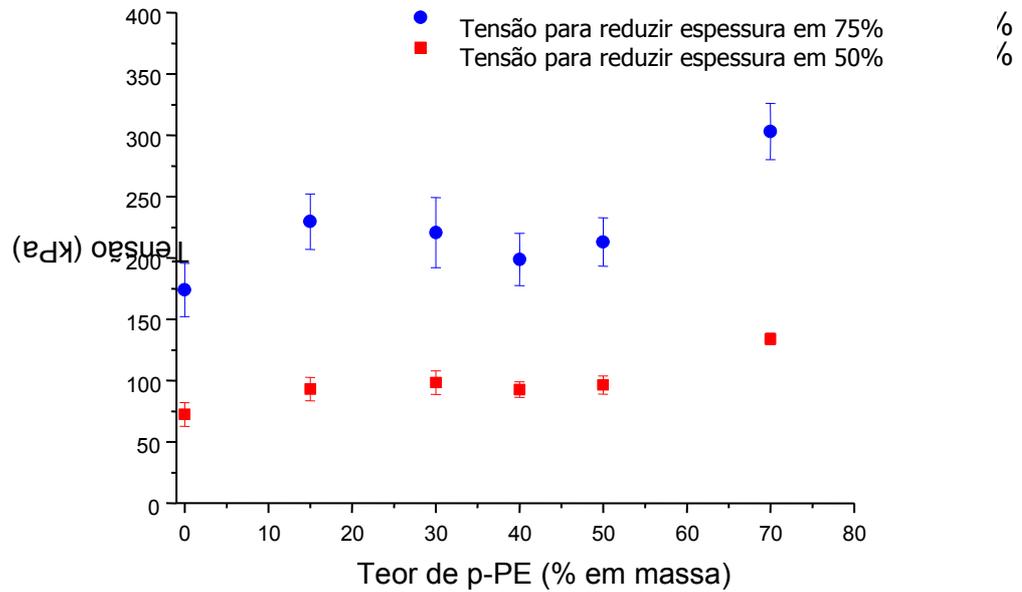


Figura 41 – Tensões necessárias para reduzir a espessura das diferentes composições de espumas de polietileno em 50 e 75% do valor inicial

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão das espumas de LDPE/p-PE no EMIC conforme norma ASTM D695

| Teor de LDPE/p-PE (% em massa) | Tensão necessária para reduzir a espessura da espuma em 50% do valor inicial (kPa) | Tensão necessária para reduzir a espessura da espuma em 75% do valor inicial (kPa) |
|--------------------------------|--|--|
| 100/0 | 72,41 ± 9,70 | 173,87 ± 21,76 |
| 85/15 | 93,06 ± 8,94 | 229,55 ± 22,54 |
| 70/30 | 98,34 ± 9,61 | 220,69 ± 28,53 |
| 60/40 | 92,68 ± 6,43 | 198,82 ± 21,21 |
| 50/50 | 96,51 ± 7,45 | 213,08 ± 19,75 |
| 30/70 | 134,08 ± 4,57 | 303,13 ± 23,06 |

A espuma de LDPE comercial testada apresentou os seguintes valores de tensões necessárias para reduzir a espessura da amostra em 50% e 75% do valor da espessura inicial, respectivamente: $36,23 \pm 8,08$ kPa e $103,35 \pm 18,35$ kPa.

Na figura 42 é apresentado o gráfico de tensão *versus* redução de espessura da espuma confeccionada com LDPE virgem e da espuma que utiliza 30% (em massa) de p-PE. A figura mostra a tensão necessária para provocar redução de espessura da

espuma em até 75% da espessura inicial das amostras. As curvas de tensão *versus* redução de espessura das demais composições de espumas que utilizam p-PE não são apresentadas na figura, mas apresentam comportamento semelhante. Todas as curvas de tensão *versus* redução de espessura das espumas que utilizam p-PE estão acima da curva da espuma de LDPE virgem.

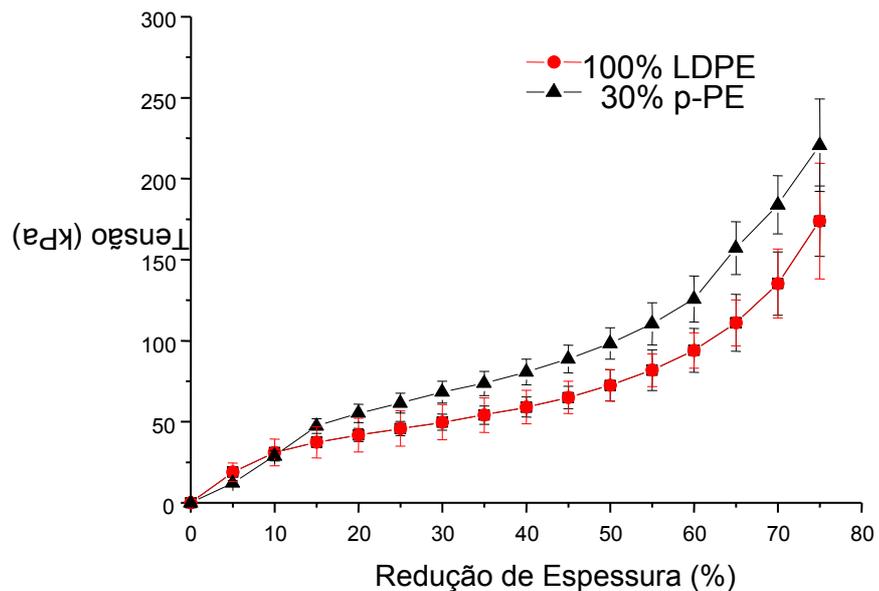
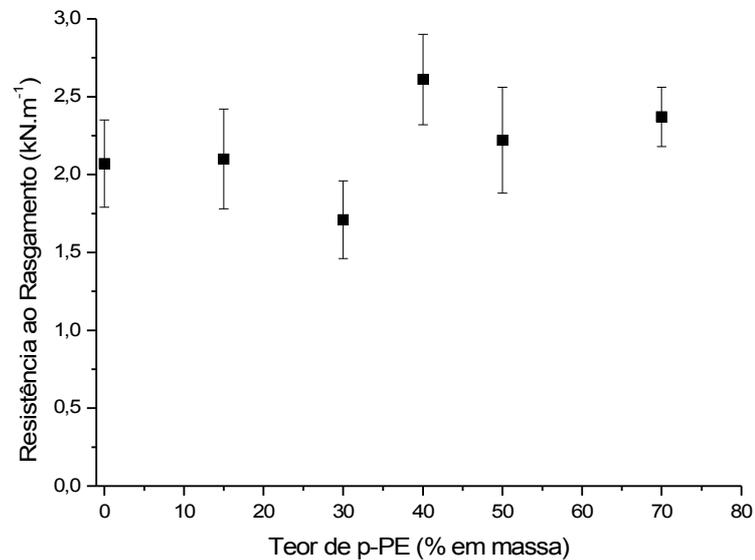


Figura 42 – Relação entre tensão *versus* redução de espessura para espuma de LDPE e espuma LDPE/p-PE 70/30 (% em massa)

Os resultados dos ensaios de resistência ao rasgamento da espuma de LDPE virgem e das espumas com incorporação de p-PE são apresentados na figura 43. Na figura 43 são apresentadas as forças (em $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) para o rasgamento dos corpos de prova para as diferentes composições de espumas testadas.

Em relação à resistência ao rasgamento, observa-se melhora dessa



propriedade nas composições que utilizam acima de 40% de p-PE incorporado, em relação à espuma de LDPE virgem. Esse incremento na propriedade é da ordem de 25% para a composição LDPE/p-PE 60/40 (tabela 7).

Figura 43 – Resistência ao rasgamento de espumas de polietileno com diferentes proporções de p-PE incorporadas

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de resistência ao rasgamento de espumas de LDPE/p-PE conforme norma ASTM D 624

| Teor de LDPE/p-PE (% em massa) | Resistência ao Rasgamento (kN.m ⁻¹) |
|--------------------------------|---|
| 100/0 | 2,07 ± 0,28 |
| 85/15 | 2,10 ± 0,32 |
| 70/30 | 1,71 ± 0,25 |
| 60/40 | 2,61 ± 0,29 |
| 50/50 | 2,22 ± 0,34 |
| 30/70 | 2,37 ± 0,19 |

A espuma de LDPE comercial testada apresentou o seguinte valor no ensaio de resistência ao rasgamento: $2,46 \pm 0,28$ kN.m⁻¹.

O resultado encontrado no ensaio de resistência ao rasgamento das espumas é justificado em função da composição do p-PE (constituído por uma mistura de LDPE e HDPE). À medida que aumenta o teor de p-PE na formulação está se incorporando HDPE na espuma, ou seja, um material de maior rigidez [40,41].

A figura 44 apresenta o comportamento das curvas de tensão *versus* deformação dos corpos de prova que constituem a mediana para a espuma de LDPE virgem e para a espuma com composição LDPE/p-PE 60/40 (em massa), a qual apresentou o melhor resultado no ensaio de resistência ao rasgamento. Tendo em vista que cada corpo de prova apresenta uma determinada tensão de ruptura e uma determinada deformação na ruptura é imprecisa a apresentação da curva de tensão *versus* deformação com base nos valores médios.

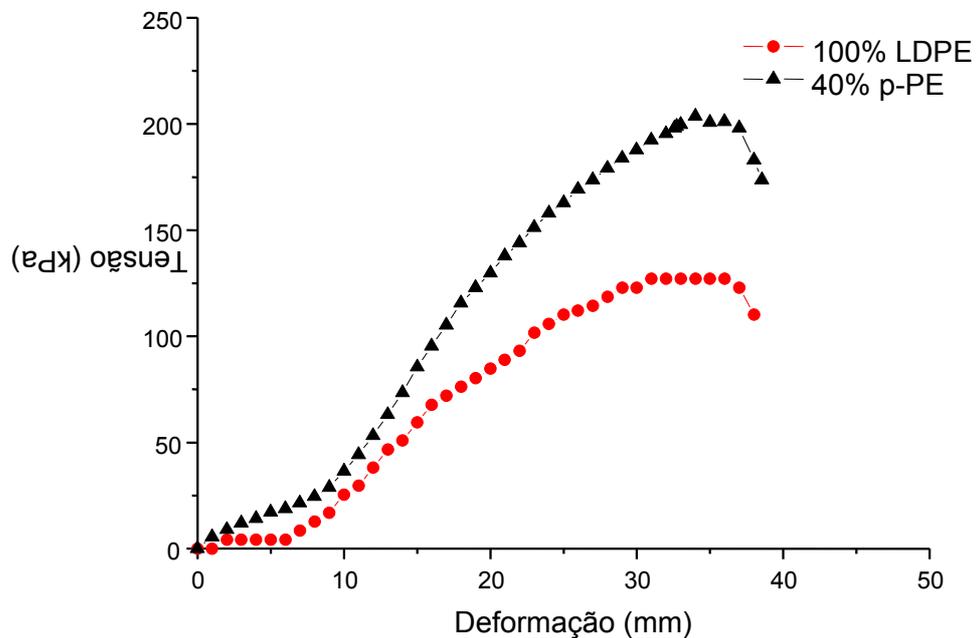


Figura 44 – Curvas de tensão *versus* deformação para os corpos de prova que constituem a mediana para a espuma de LDPE e a espuma LDPE/p-PE 60/40 (% em massa)

Os resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão a 70°C

(aplicação de força compressiva que provoca redução de 50% da espessura inicial da espuma durante 22 horas em estufa) das espumas de LDPE/p-PE são apresentados na figura 45. Conforme recomenda a norma ASTM D 3575, a espessura final da amostra foi medida 24 horas após o término do ensaio.

Observa-se que a deformação permanente à compressão (DPC) das amostras após as 24 horas do término do ensaio a 70°C é praticamente a mesma para a espuma confeccionada com LDPE virgem e para todas as composições de espumas com incorporação de p-PE. Todavia, essas deformações permanentes à compressão são muito superiores, quando comparadas com o mesmo ensaio realizado à temperatura de 23°C. A maior DPC pode ser atribuída ao envelhecimento do material à temperatura de 70°C (aumento do grau de reticulação), o que implica maior rigidez do material. A determinação do teor de gel das espumas (de amostras que não foram para a estufa e de amostras que ficaram na estufa a 70°C durante 24 horas) se faz necessária para verificar se ocorre o aumento no grau de reticulação das espumas.

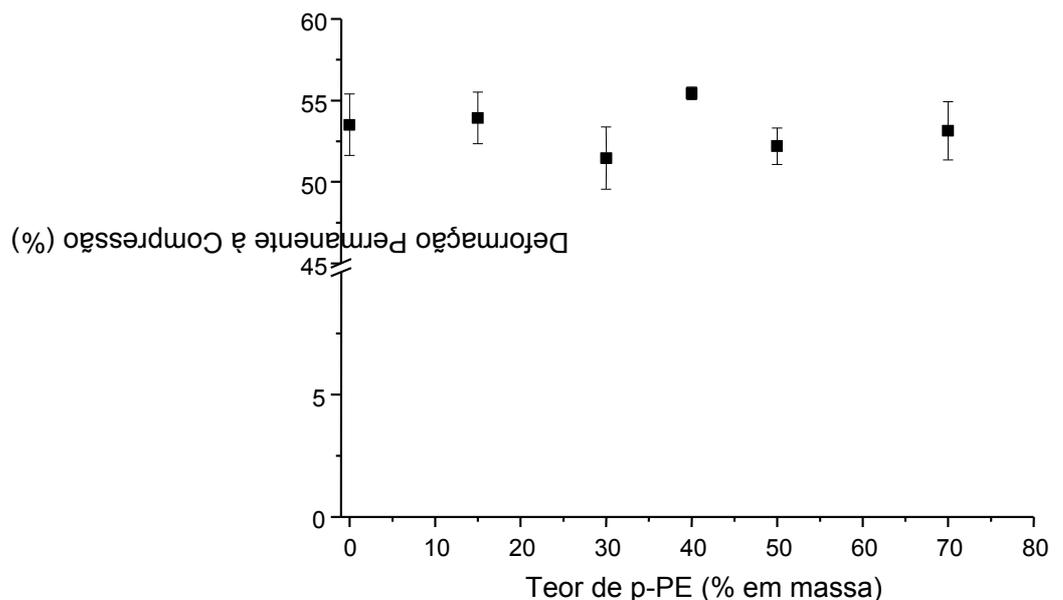


Figura 45 – Ensaio de deformação permanente à compressão a 70°C de espumas de polietileno conforme norma ASTM D 3575

A tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão a 70°C das espumas testadas, conforme norma ASTM D 3575.

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão a 70°C de espumas de LDPE/p-PE, conforme norma ASTM D 3575

| Teor de LDPE/p-PE (% em massa) | DPC (%) da amostra após 24 h do término do ensaio |
|--------------------------------|---|
| 100/0 | 53,51 ± 1,88 |
| 85/ 15 | 53,93 ± 1,59 |
| 70/30 | 51,47 ± 1,90 |
| 60/40 | 55,43 ± 0,39 |
| 50/50 | 52,19 ± 1,12 |
| 30/70 | 53,14 ± 1,78 |

O ensaio de deformação permanente à compressão a 70°C foi realizado com a espuma comercial de LDPE e o resultado foi uma DPC de 67,72% ± 0,32.

4 CONCLUSÕES

A confecção de espumas de LDPE com a incorporação de p-PE requer uma caracterização prévia dos polímeros utilizados em função da influência da viscosidade dos polímeros sobre a morfologia das espumas e em função da influência do tipo de polietileno sobre a propriedade mecânica das espumas.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento indicam que a viscosidade do p-PE em relação ao LDPE virgem é maior em torno de 70 a 80% na faixa de cisalhamento utilizada nos ensaios. A caracterização do p-PE, por DSC, mostra que esse material é constituído por uma mistura de LDPE e HDPE, apresentando uma primeira fusão a 110°C e uma segunda a 125°C.

As espumas cujas formulações não utilizaram agente reticulante apresentaram colapso das células e níveis de expansão abaixo do desejado para aplicações das espumas em embalagem de proteção (para as quais são desejadas densidades abaixo de 100 kg.m⁻³). As menores densidades aparentes obtidas nas formulações de espumas sem agente reticulante foram na faixa de 205 a 210 kg.m⁻³. Já as espumas que utilizaram agente reticulante em sua formulação apresentaram densidades aparentes na faixa de 60 a 65 kg.m⁻³.

O controle da temperatura durante o processo de preparação das formulações das espumas é importante, visto que não se deseja nessa etapa de mistura a reticulação e nem a expansão do material. Neste trabalho foram comparados dois métodos de preparação de formulações: utilizando o misturador tipo Drais e o misturador de rolos. Por permitir um melhor controle da temperatura e eliminar etapas intermediárias de processo, optou-se pelo misturador de rolos para confeccionar as espumas de LDPE

com incorporação de p-PE.

As formulações das espumas devem contemplar um balanço entre viscosidade do(s) polímero(s), teor de agente expensor e teor de agente reticulante para permitir a geração de espumas com células uniformes e pequenas, e conseqüentemente a obtenção de melhores propriedades das espumas. O uso de agente reticulante faz-se necessário para prevenir o colapso das células ao se utilizarem teores mais elevados de agente expensor. O grau de heterogeneidade das células das espumas analisadas, que pode ser definido pela razão entre o tamanho das células maiores e das células menores, é alto provavelmente em função do baixo teor de agente reticulante utilizado nas formulações (0,5% em massa), da diferença de viscosidade entre os polietilenos utilizados e pelo fato do p-PE conter diferente tipo de polietileno em relação ao material virgem.

A maior viscosidade do p-PE em relação ao LDPE cria dificuldades para a formação das células, o que pode ser verificado através de análise morfológica das espumas com o auxílio do software de tratamento de imagens. À medida que se incorpora p-PE na formulação das espumas (que é um material que apresenta maior viscosidade em relação ao LDPE virgem), observa-se o aumento na quantidade de células com menores tamanhos e menores áreas. Em relação à espuma obtida a partir de LDPE virgem a composição LDPE/p-PE 30/70 (em massa) apresenta um crescimento de 12% na freqüência de células com faixa de tamanho de até 60 μm e um crescimento de 30% na freqüência de células com faixa de área de até 850 μm^2 .

Os resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão, de resistência à compressão e de resistência ao rasgamento das espumas permite estabelecer uma relação entre a matriz polimérica existente na espuma e a propriedade do material expandido. À medida que se incorpora p-PE na formulação (material

constituído por uma mistura de LDPE e HDPE), aumenta-se a rigidez da espuma e conseqüentemente as propriedades são melhoradas em relação à espuma confeccionada exclusivamente a partir de LDPE.

Nos ensaios de deformação permanente à compressão em temperatura ambiente as composições LDPE/p-PE apresentam maiores valores de deformação permanente em relação à espuma obtida a partir de LDPE virgem. Essas diferenças estão na faixa de 30% para as composições LDPE/p-PE (em massa) 85/15, 70/30, 60/40, 50/50 e chegam até a 80% na composição LDPE/p-PE 30/70. Com relação à resistência ao rasgamento, observa-se melhora dessa propriedade nas composições que utilizam acima de 40% de p-PE incorporado, em relação à espuma de LDPE virgem. Esse incremento na propriedade é da ordem de 25% para a composição LDPE/p-PE 60/40.

O uso de material reciclado em espumas é uma alternativa para reciclagem de polímeros, possibilitando obter espumas com propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico e mercadológico, considerando a aplicação em embalagens de proteção de produtos frágeis. O acréscimo de até 70% em massa de p-PE em formulações contendo 5% de agente expensor dá origem a espumas com faixas de densidade ideal para aplicação em embalagens de proteção.

4.1.1.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nessa etapa de estudo das espumas de LDPE com incorporação de p-PE, sugerem-se alguns trabalhos futuros que são importantes para esses tipos de materiais:

- testar novas formulações de espumas de LDPE/p-PE, variando a quantidade de agente expensor e de agente reticulante com a finalidade de melhorar a homogeneidade de células das espumas;
- medir o teor de gel das espumas antes e após a colocação das mesmas na estufa (24 horas a 70°C) para verificar se ocorre o aumento do grau de reticulação durante o ensaio de deformação permanente;
- utilizar análise de DSC das espumas para verificar o comportamento da cristalinidade da mistura de polietilenos;
- realizar análise termo-dinâmica mecânica (DMA) das espumas para verificar transições decorrentes do movimento de relaxações de cadeias ramificadas e a temperatura de transição vítrea [45-48]. Essa técnica permite analisar o comportamento viscoelástico do material, visto que o mesmo apresenta módulo de perda (relativo a componente plástica) e módulo de armazenamento (relativo a componente elástica). A razão entre os dois módulos (tangente de perda) é chamada de amortecimento ou atrito interno [49]. Os testes de impacto Izod ou Charpy são largamente utilizados em materiais plásticos, mas não são adequados aos materiais celulares [7,50].
- confeccionar espumas de LDPE/p-PE utilizando processo contínuo (extrusão) e comparar as propriedades das espumas extrudadas com as espumas obtidas por moldagem por compressão;
- confeccionar espumas de LDPE/p-PE de diferentes densidades e medir as propriedades mecânicas das espumas em função da sua densidade;
- comparar a morfologia de espumas de LDPE com incorporação de HDPE virgem em relação à morfologia das espumas de LDPE com a incorporação de p-PE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KLEMPNER, D.; FRISCH K.C. *Handbook of polymeric foams and foamtechnology*, Hanser Publishers, New York, 1991.
2. MORAES, R. Agentes expansores – resinas descobrem benefícios. *Plástico Moderno*, jan., p. 32-40, 2003.
3. ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria de Plásticos) – *Perfil 2005: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*, São Paulo, 2005. Disponível em URL: <http://www.abiplast.org.br/dados/estatisticas/a20.pdf?954438>. Último acesso em 20 de abril de 2006.
4. ZHANG, Z. A study of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) Foams. Dissertação de Mestrado, Universidade Laval, Quebec, 2001.
5. MICHAELI W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. *Tecnologia dos Plásticos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.
6. RABELLO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Artliber Publishers, 2000.
7. VILAR, W. D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.
8. KNAUF-Isopor. Disponível em URL: <http://kanuf-isopor.com.br>. Último acesso em 08 de maio de 2006.
9. AUGER, J.; NGUYEN, L. Using polymer characterization techniques to predict LDPE resin suitability for extruded foam applications. *Journal of Cellular Plastics* 37, 2001, p. 485-499.
10. SIMPSON, K. Blowing agents update. *Plastics Additives & Compounding*. Novembro/Dezembro 2003, p. 28-30.
11. SMITH, A. Zotefoams to double output of nitrogen foamed sheet. *Plastics Additives & Compounding*. Junho 2000, p. 32-37.
12. EXPORT PLASTIC. O plástico no Brasil 2004. Disponível em URL:<http://www.exportplastic.com.br/pt/brasil.htm>. Último acesso em 08 de maio de 2006.
13. EXPOPLASTIC. Feira da Transformação do Plástico. Disponível em URL <http://www.expoplastic.com.br/news.htm>. Último acesso em 08 de maio de 2006.
14. NOBREZA do plástico. Disponível em URL: <http://www.inp.org.br/fiquepordentro/artigos/nobreza.htm>. Último acesso em 30 de setembro de 2004.
15. BIANCHI, O.; PERESIN, D.; SCHNEIDER, V.; BRANDALISE, R.; ZATTERA,

- A.; ZENI, M. *Índices de geração de resíduos poliméricos no município de Caxias do Sul através da caracterização física e composição gravimétrica*. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte-MG, 2003.
16. SCHNEIDER, V.; PANAROTTO, C. T.; PERESIN, D.; ZATTERA, A. J.; BRANDALISE, R. N.; VALDUGA, D. In: Anais do VIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros, VI Congresso Iberoamericano de Polímeros, II Simpósio Iberoamericano de Quitina, XV Congresso Nacional de Polímeros, Acapulco, México, 2002.
 17. WEBELHAUS K.; PADSALGIKAR, D. Modelo possibilita prever o desempenho da injeção de termoplásticos expandidos. *Plástico Industrial*, abril, p. 180-185, 2004.
 18. BUFFON, C.; GONSALEZ, W. *Materiais – Solados e Palmilhas de Montagem*. Novo Hamburgo: Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins, 2002.
 19. SAKAI, R. H. Placas Expandidas em EVA para indústria calçadista. *Tecnicouro*, 13, 6, p. 39-42, 1991.
 20. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. High-density polyethylene foams I – polymer and foam characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 2111-2119.
 21. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. High-density polyethylene foams II – elastic modulus. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 2120-2129.
 22. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. High-density polyethylene foams III – tensile properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 2130-2138.
 23. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. High-density polyethylene foams IV – flexural and tensile moduli of structural foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 2139-2149.
 24. ZHANG, Y.; RODRIGUE, D.; AIT-KADI, A. Torsion properties of high density polyethylene foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 39, 451-474.
 25. SUN, H.; SUR, G.; MARK, J. Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone – preparation and mechanical properties. *European Polymer Journal* 38, 2002, p. 2373-2381.
 26. TATIBOUËT, J.; GENDRON, R.; HAÏDER, L. Ultrasonic characterization performed during chemical foaming of cross-linked polyolefins. *Polymer Testing* 23, 2004, p. 125-130.
 27. ALMANZA, O.; RODRÍGUEZ-PEREZ, M. A.; SAJA, J. A. The microstructure of polyethylene foams produced by a nitrogen solution process. *Polymer* 42, 2001, p. 7117-7126.
 28. NAGUIB, H. E.; PARK, C. B.; LEE, P. C. Effect of talc content on the volume

- expansion ratio of extruded PP foams. *Journal of Cellular Plastics* 39, 2003, p. 499-511.
29. GENDRON, R.; VACHON, C. Effect of viscosity on low density foaming of poly(ethylene-co-octene) resins. *Journal of Cellular Plastics* 39, 2003, p. 71-85.
 30. GENDRON, R.; CHAMPAGNE, M. Effect of physical foaming agents on the viscosity of various polyolefin resins. *Journal of Cellular Plastics* 40, 2004, p. 131-143.
 31. KABAMBA, E. T.; RODRIGUE, D. The effect of recycling on polyethylene extrusion foaming. In: Anais do Americas's Regional Meeting (PPS 2005), Quebec, 2005.
 32. MORAES, R. Rotomoldagem – reservatórios de água fomentam os negócios. *Plástico Moderno*, dez, 2005. Disponível em <http://www.plastico.com.br/revista/pm374/rotomoldagem1.html>. Último acesso em 20 de junho de 2006.
 33. POP-ILIEV, R.; XU, D.; PARK, C. B. Manufacturability of fine-celled cellular structures in rotational foam molding. *Journal of Cellular Plastics* 40, 2004, p. 13-25.
 34. ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, ASTM D 792-98, 2000.
 35. ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastomer, ASTM D 1238-99, 2000.
 36. ASTM - American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials Made from Olefin Polymers, ASTM D 3575-93, 2000.
 37. The University of Texas Health Science Center in San Antonio (UTHSCSA). Disponível em: <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>. Último acesso em 15 de maio de 2006.
 38. ASTM - American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastic, ASTM D 695-96, 2000.
 39. ASTM - American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, ASTM D 624-98, 2000.
 40. ZATTERA, A.J. Caracterização de Misturas de Resíduos de EVA do Setor Coureiro-Calçadista e de Polietileno Pós-Consumo Preparadas com Misturador Tipo Drais. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

41. ALBUQUERQUE, J. A. C. *Planeta plástico – tudo o que você precisa saber sobre plásticos*. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2001.
42. POLITENO – Catálogo de Produtos. Disponível em URL: <http://www.politeno.com.br>. Último acesso em 21 de junho de 2006.
43. MILLS, N. J.; FITZGERALD, C.; GILCHRIST, A.; VERDEJO, R. Polymer foams for personal protection: cushions, shoes and helmets. *Composites Science and Technology*, 63, 2003, p. 2389-2400.
44. BUREAU, M. N.; CHAMPAGNE, M.; GENDRON, R. Impact-compression-morphology relationship in polyolefin foams. *Journal of Cellular Plastics*, 41, 2005, p. 73-85.
45. DOMINNINGHAUS, H. *Plastics for engineers – materials, properties, applications*. Munich: Hanser Publishers, 1993.
46. MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P., BUCKNALL, C. B. *Principles of polymer engineering*. New York: Oxford University Press, 1990.
47. YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVARIS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation process in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. *European Polymer Journal*, 38, 2002, p. 1811-1826.
48. RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A.; ALMANZA, O.; DEL VALLE, J. L.; GONZÁLEZ, A.; SAJA, J. A. Improvement of the measurement process used for the dynamic mechanical characterization of polyolefin foams in compression. *Polymer Testing*, 20, 2001, p. 253-267.
49. CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, Artliber, 2004.
50. IANNACE, F.; IANNACE, S.; CAPRINO, G.; NICOLAIS, L. Prediction of impact properties of polyolefin foams. *Polymer Testing*, 20, 2001, p. 643-647.

ANEXO 1 – Boletim Técnico do LDPE SX7012 da Petroquímica Triunfo S.A.

ANEXO 2 – Certificado de Qualidade do Lote do LDPE SX7012 Utilizado no Trabalho

ANEXO 3 – Ficha Técnica do Expansor Azodicarbonamida CS4M Bayer

ANEXO 4 – Trabalhos em Congressos