

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

TIAGO BONI COMISSO

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM: EFEITOS
SOBRE A MORFOLOGIA E ESTABILIDADE DIMENSIONAL**

PONTA GROSSA

2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM: EFEITOS
SOBRE A MORFOLOGIA E ESTABILIDADE DIMENSIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Benjamim de Melo Carvalho.

Agência Financiadora: Fundação Araucária.

PONTA GROSSA

2011

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Comisso, Tiago Boni

C733e Estudo experimental do processo de rotomoldagem: efeitos sobre a morfologia e estabilidade dimensional/ Tiago Boni Comisso. Ponta Grossa, 2011.

114 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Rotomoldagem. 2. Taxa de resfriamento. 3. Microestrutura. 4. Cristalização. 5. Empenamento. I. Carvalho, Benjamim de Melo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 668.4

TERMO DE APROVAÇÃO

Tiago Boni Comisso

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM: EFEITOS
SOBRE A MORFOLOGIA E ESTABILIDADE DIMENSIONAL.**

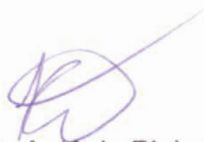
**Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de
Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa,
pela seguinte banca examinadora:**



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Dr. Marcelo Farah
Braskem SA



Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, outubro de 2011

DEDICATÓRIA

Dedico essa Dissertação:

Aos meus pais Claudino e Maria Inês,
Ao meu irmão Rodrigo,
E à Mariana pelo apoio e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Formação Acadêmica

2003 – 08 Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Pr.

Atividades Profissionais

2010 Engenheiro de Desenvolvimento de Materiais, Comil Ônibus SA, Erechim – Rs.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Benjamim de Melo Carvalho pela amizade, orientação, apoio e incentivo.

Aos amigos e acadêmicos de Engenharia de Materiais, Carlos, Eduardo, George pelo apoio, amizade e convivência neste período.

Aos amigos Marcos e Allan pela grande amizade.

Aos professores Adriana, Adilson, Osvaldo e em especial Luís, pela amizade, incentivo e conhecimento repassado durante este trabalho.

Aos meus pais pelo incentivo ao meu crescimento intelectual e apoio incondicional.

À minha família pela motivação e incentivo.

À Lisa por trazer ainda mais alegria para nossas vidas.

À Mariana pela presença, companheirismo e carinho durante todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho. Também, pela compreensão da minha ausência e pela ajuda na preparação das figuras deste trabalho.

Aos casais Rodrigo/Natália e Eder/Luciana pela grande amizade.

A todos amigos e colegas profissionais que me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

À empresa Irmãos Comisso LTDA, em especial ao meu tio Pedro, pelo auxílio na construção do molde de rotomoldagem.

À Empresa Rio e Mar LTDA de Dracena-SP pela colaboração, conhecimentos repassados e por ceder espaço para rotomoldagem dos corpos de prova.

A Braskem SA pela doação da matéria prima em estudo neste trabalho e informações fornecidas. Em especial ao Dr. Marcelo Farah e o Engenheiro Leandro Tomasi pelo apoio a este projeto.

Aos funcionários do CIPP Elias, Luís, Ana e Selma pelo apoio e amizade. Aos técnicos Douglas, Celso, Dirceu e Milton pela amizade e auxílio nos ensaios de caracterização deste trabalho.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade de cursar o Mestrado neste referenciado e prestigiado centro acadêmico.

RESUMO

No presente estudo o empenamento de peças de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) moldadas por rotomoldagem foi investigado. O efeito de diferentes fatores como espessura da peça, taxa de resfriamento e diâmetro de tubo de ventilação foi avaliado. Em adição aos experimentos de rotomoldagem, uma técnica alternativa denominada “Hot Press” foi também aplicada para investigar o empenamento de dois diferentes PELBD sob condições típicas da rotomoldagem quanto ao resfriamento assimétrico. Cristalinidade e morfologia esferulítica ao longo da espessura das peças rotomoldadas foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Ótica de Luz Polarizada. Verificou-se que o grau de empenamento aumenta com o aumento da taxa de resfriamento. O aumento do diâmetro do tubo de ventilação é mais efetivo na redução do empenamento principalmente em menores taxas de resfriamento. Nos experimentos de “Hot Press” o PELBD com menor índice de fluidez e maior módulo de flexão apresentou menor empenamento. Nos experimentos de “Hot Press” a espessura das peças afetou o empenamento somente para taxas de resfriamento mais rápidas. Em geral, a cristalinidade e o tamanho de esferulitos se mostraram menores nas posições ao longo da espessura das peças rotomoldadas onde as taxas de resfriamento eram mais rápidas.

Palavras-chaves: Rotomoldagem, Taxa de Resfriamento, Microestrutura, Cristalização, Empenamento.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL STUDY OF ROTATIONAL MOULDING PROCESS: EFFECT ON THE MORPHOLOGY AND DIMENSIONAL STABILITY

In the present study the warpage of rotationally molded parts of a linear low density polyethylene (LLDPE) was investigated. The effect of different processing factors as part thickness, cooling condition and diameter of the venting tube was evaluated. In addition to the rotational molding experiments, an alternative experimental technique, denominated “Hot Press”, was also applied to investigate the warpage of two different grades of LLDPE under typical rotational molding conditions, which means slow cooling from only one side. Crystallinity and spherulitic morphology along the thickness of the rotationally molded parts were studied by Differential Scanning Calorimetry and Polarized Light Optical Microscopy. It is shown that the warpage increases with the increase of the cooling rate. Increase of diameter of the venting tube is more effective in reducing the warpage of rotationally molded parts mainly for lower cooling rates. In hot press experiments the grade of LLDPE with lower melt flow index and higher flexural strength presented lower warpage. Part thickness affects the warpage in hot press experiments only for faster cooling rates. In general, crystallinity and spherulitic diameter are lower in positions along the rotationally molded part thickness where the cooling rate is faster.

Keywords: Rotational molding, cooling rate, microstructure, crystallization, warpage.

PUBLICAÇÕES

COMISSO, T. B., LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M. Estudo Experimental do Processo de Rotomoldagem de PELBD: Efeitos sobre a Morfologia e Estabilidade Dimensional. **Polímeros**. No prelo.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 : PROPRIEDADES DE DIFERENTES POLIETILENOS ROTOMOLDADOS[2].	31
TABELA 3.1: PROPRIEDADES DE DIFERENTES PEBDL, BRASKEM [60].....	57
TABELA 3.2: CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO REALIZADAS PARA ANÁLISE DE EMPENAMENTO.	62
TABELA 3.3: CONDIÇÕES UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS DE HOT PRESS.....	65
TABELA 4.1: QUANTIDADE DE FASE CRISTALINA DE DIFERENTES AMOSTRAS SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO.	96
TABELA 4.2: ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO DE AMOSTRAS SUBMETIDAS À EXPERIMENTOS DE DSC.....	99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: ESTÁGIOS DO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM [1].....	21
FIGURA 2.2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA MAQUINAS TIPO CARROSSEL [1].....	25
FIGURA 2.3: JANELA DE PROCESSAMENTO PARA OTIMIZAÇÃO DE VARIÁVEIS DO PROCESSO [4].....	26
FIGURA 2.4: PERFIL DE TEMPERATURA DO O AR INTERNO DO MOLDE DURANTE A MOLDAGEM ROTACIONAL DO POLIETILENO [9].....	27
FIGURA 2.5: ILUSTRAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS DIFERENTES POLIETILENOS [24].	32
FIGURA 2.6: MICROGRAFIA DE LUZ POLARIZADA ATRAVÉS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM NYLON MOLDADO (A). ESFERULITOS PADRÃO DE CRUZ DE MALTA SÃO OBSERVADOS MOSTRANDO A ESTRUTURA LAMELAR RADIAL (B) [25].....	33
FIGURA 2.7: IMAGEM DA MICROESTRUTURA DE UM POLÍMERO SEMICRISTALINO OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA [25].	34
FIGURA 2.8: IMAGEM DE UM ESFERULITO ANELAR DE UM PEBDL OBTIDA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA [26].	35
FIGURA 2.9: GRÁFICO MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE O ESPAÇAMENTO DAS BANDAS DE UM ESFERULITO ANELAR COM A TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO [29].	36
FIGURA 2.10: CURVAS DE DSC PARA AMOSTRAS DE PEA CRISTALIZADAS ISOTERMICAMENTE A DIFERENTES T_c , TAXA DE RESFRIAMENTO DE $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ [30].....	37
FIGURA 2.11: MICROGRAFIA DE AMOSTRAS CRISTALIZADAS A DIFERENTES T_c [30].....	38
FIGURA 2.12: CURVAS DE FUSÃO OBTIDAS POR DSC PARA (A) PEA COM ESTRUTURA ANELAR E (B) ESTRUTURA TIPO CRUZ DE MALTA [30].	39
FIGURA 2.13: MICROGRAFIA OBTIDA POR HOT MELT PARA AMOSTRA DE PEA MOSTRANDO O COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS ESFERULITOS ANELARES E LAMELARES [30].	40
FIGURA 2.14: TAXA DE CRISTALIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA [36].	43
FIGURA 2.15: CURVAS DE DSC À TAXA DE $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{MIN}$ OBTIDAS SOB ATMOSFERA DE ARGÔNIO, NORMALIZADAS COM RELAÇÃO A MASSA, PARA OS DIFERENTES PEBDL: A) RESFRIAMENTO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO; B) AQUECIMENTO [37].	44
FIGURA 2.16: DIFRATOGRAMA OBTIDO POR ANÁLISE DE RAIOS-X PARA O PEBDL [38].	45
FIGURA 2.17: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EMPENAMENTO EM PEÇAS ROTOMOLDADAS, ONDE W REPRESENTA O EMPENAMENTO [15].	46

FIGURA 2.18: EMPENAMENTO EM PEÇAS ROTOMOLDADAS UTILIZANDO MOLDES COM DIFERENTES TIPOS DE ALETAS RESFRIADAS POR SPRAY DE ÁGUA [48].	47
FIGURA 2.19: TENSÃO RESIDUAL EM UMA PEÇA ROTOMOLDADA [44].	48
FIGURA 2.20: PERFIL DE TEMPERATURA ATRAVÉS DA ESPESSURA DA PEÇA [49].	48
FIGURA 2.21: SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM CHAPA POLIMÉRICA SENDO RESFRIADA A PARTIR DA SUPERFÍCIE INFERIOR [50].	49
FIGURA 2.22: PERFIS DE TEMPERATURA PREDITOS ATRAVÉS DA ESPESSURA DA PEÇA DURANTE O RESFRIAMENTO EXTERNO [51].	50
FIGURA 2.23: VARIAÇÃO DA PRESSÃO DENTRO DO MOLDE DURANTE O RESFRIAMENTO EM CONDIÇÕES DIFERENTES DE RESFRIAMENTO [45].	51
FIGURA 2.24: A) QUEDA DE PRESSÃO DURANTE RESFRIAMENTO; B) EMPENAMENTO NA PEÇA [45].	52
FIGURA 2.25: CAIXA ISOLANTE PARA EXPERIMENTOS “HOT PRESS” PARA ANÁLISE DE EMPENAMENTO [54].	52
FIGURA 2.26: DETERMINAÇÃO DO RAO DE CURVATURA [54].	53
FIGURA 2.27: EFEITO DA ESPESSURA DA AMOSTRA NO EMPENAMENTO CONSIDERANDO A ADESÃO ENTRE A AMOSTRA E O SUBSTRATO. RESULTADOS SIMULADOS MOSTRADOS CONSIDERAM AMOSTRAS COM E SEM A CONDIÇÃO DE ADESÃO [54].	54
FIGURA 2.28: MOLDE, CAMADA DE AR, PLÁSTICO SÓLIDO E TRANSFERÊNCIA DE CALOR DURANTE RESFRIAMENTO NA ROTOMOLDAGEM [55].	56
FIGURA 3.1: IMAGEM DO MOLDE CÚBICO EM 3D.	58
FIGURA 3.2: IMAGEM DO MOLDE CONFECCIONADO PARA EXPERIMENTOS DE ROTOMOLDAGEM.	59
FIGURA 3.3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE.	60
FIGURA 3.4: CAIXA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DO MEDIDOR DE TEMPERATURA.	61
FIGURA 3.5: CORPO DE PROVA ROTOMOLDADO.	62
FIGURA 3.6: IMAGEM DO GABARITO DE MEDIDA DO PERFIL DE EMPENAMENTO DAS PEÇAS ROTOMOLDADAS.	63
FIGURA 3.7: MOLDE UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE HOT PRESS	64
FIGURA 4.1: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 2 MM E RESFRIAMENTO COM CONVECÇÃO DE AR NATURAL.	69

FIGURA 4.2: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 2 MM E RESFRIAMENTO COM CONVECÇÃO DE AR FORÇADA.	70
FIGURA 4.3: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 2MM E RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.	70
FIGURA 4.4: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 5 MM E RESFRIAMENTO COM CONVECÇÃO DE AR NATURAL.	71
FIGURA 4.5: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 5 MM E RESFRIAMENTO COM CONVECÇÃO E AR FORÇADA.	72
FIGURA 4.6: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM DIFERENTES ESPESSURAS. CONDIÇÕES DE PROCESSO: TUBO DE SAÍDA DE AR COM DIÂMETRO DE 5 MM E RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.	72
FIGURA 4.7: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 900 GRAMAS DE PELBD E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 2 MILÍMETROS.	74
FIGURA 4.8: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1200 GRAMAS DE PEBDL E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 2 MILÍMETROS.....	74
FIGURA 4.9: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1500 GRAMAS DE PEBDL E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 2 MILÍMETROS.....	75
FIGURA 4.10: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 900 GRAMAS DE PEBDL E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 5 MILÍMETROS.....	76
FIGURA 4.11: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1200 GRAMAS DE PEBDL E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 5 MILÍMETROS.....	76
FIGURA 12: EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1500 GRAMAS DE PEBDL E COM DIÂMETRO DE TUBO DE SAÍDA DE AR DO MOLDE DE 5 MILÍMETROS.	77
FIGURA 4.13: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 900 GRAMAS E DIÂMETROS DE TUBO DE SAÍDA DE AR DE 2 E 5MM. (A) RESFRIAMENTO AMBIENTE. (B) RESFRIAMENTO COM VENTILADOR. (C) RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.....	78
FIGURA 4.14: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1200 GRAMAS E DIÂMETROS DE TUBO DE SAÍDA DE AR DE 2 E 5MM. (A) RESFRIAMENTO AMBIENTE. (B) RESFRIAMENTO COM VENTILADOR. (C) RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.....	79

FIGURA 4.15: PERFIL DE EMPENAMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM 1500 GRAMAS E DIÂMETROS DE TUBO DE SAÍDA DE AR DE 2 E 5MM. (A) RESFRIAMENTO AMBIENTE. (B) RESFRIAMENTO COM VENTILADOR. (C) RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.....	80
FIGURA 4.16: AMOSTRAS DE PEBDL DO TIPO MR435UV SUBMETIDOS A DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO E COM DIFERENTES ESPESSURAS.	83
FIGURA 4.17: AMOSTRAS DE PEBDL DO TIPO MR435UV SUBMETIDOS A DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO E COM DIFERENTES ESPESSURAS.	83
FIGURA 4.18: PEBDL DO TIPO RA34U3 E MR435UV SUBMETIDOS A RESFRIAMENTO COM VENTILADOR E COM DIFERENTES ESPESSURAS.	84
FIGURA 4.19: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 G DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO NATURAL MOSTRANDO SUA PAREDE EXTERNA, EM CONTATO COM A PAREDE DO MOLDE.....	86
FIGURA 4.20: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO NATURAL DE AR MOSTRANDO A PARTE CENTRAL DA SEÇÃO TRANSVERSAL.....	87
FIGURA 4.21: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO NATURAL DE AR MOSTRANDO A SUA PAREDE INTERNA, EM CONTATO COM AR DENTRO DO MOLDE.....	87
FIGURA 4.22: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO DE AR FORÇADO MOSTRANDO SUA PAREDE EXTERNA, EM CONTATO COM A PAREDE DO MOLDE.	89
FIGURA 4.23: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO DE AR FORÇADO MOSTRANDO A PARTE CENTRAL DA SEÇÃO TRANSVERSAL.....	89
FIGURA 4.24: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA POR CONVECÇÃO DE AR FORÇADO MOSTRANDO A SUA PAREDE INTERNA, EM CONTATO COM AR DENTRO DO MOLDE.....	90
FIGURA 4.25: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA COM SPRAY DE ÁGUA MOSTRANDO SUA PAREDE EXTERNA, EM CONTATO COM A PAREDE DO MOLDE.....	91
FIGURA 4.26: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA COM SPRAY DE ÁGUA MOSTRANDO A PARTE CENTRAL DA SEÇÃO TRANSVERSAL.	91

FIGURA 4.27: MICROESTRUTURA DE UMA PEÇA ROTOMOLDADA COM 1500 GRAMAS DE PEBDL RESFRIADA COM SPRAY DE ÁGUA MOSTRANDO A SUA PAREDE INTERNA, EM CONTATO COM AR DENTRO DO MOLDE.	92
FIGURA 4.28: MICROGRAFIAS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE PEÇAS ROTOMOLDADAS MOSTRANDO REGIÕES EM CONTATO COM AS PAREDES DO MOLDE EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO. (A) RESFRIAMENTO CONVECÇÃO NATURAL. (B) RESFRIAMENTO CONVECÇÃO FORÇADA. (C) RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA.....	94
FIGURA 4.29: QUANTIDADE DE FASE CRISTALINA DE AMOSTRAS SUBMETIDAS A DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO E EM DIFERENTES POSIÇÕES. A PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE FOI CALCULADA POR DADOS DE DSC.....	97
FIGURA 4.30: DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS DE PEBDL SUBMETIDAS A DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO, - 20 °C/MIN, - 15 °C/MIN, - 10 °C/MIN, 5 °C/MIN E - 2 °C/MIN.....	98
FIGURA 4.31: DIFRATOGRAMA DO PEBDL ROTOMOLDADO COM RESFRIAMENTO POR CONVECÇÃO NATURAL EM DIFERENTES POSIÇÕES DA AMOSTRA.	100
FIGURA 4.32: DIFRATOGRAMA DO PEBDL ROTOMOLDADO COM RESFRIAMENTO POR CONVECÇÃO FORÇADA EM DIFERENTES POSIÇÕES DA AMOSTRA.....	101
FIGURA 4.33: DIFRATOGRAMA DO PEBDL ROTOMOLDADO COM RESFRIAMENTO COM SPRAY DE ÁGUA EM DIFERENTES POSIÇÕES DA AMOSTRA.....	101
FIGURA 4.34: TEMPERATURA DO AR INTERNO NA ROTOMOLDAGEM.	104

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ - Força de adesão

M - Momento fletor

RI - Resistência ao momento fletor

T_c - Temperatura de cristalização

T_m - Temperatura de fusão

ΔH - Entalpia de fusão

t_{1/2} - tempo de meia cristalização

Δt - Tempo cristalização.

$\Delta H^{\circ}_{\text{fusão}}$ - Entalpia de fusão no equilíbrio

λ – Comprimento de onda

%C - Porcentagem de fase cristalina

PIAT – Perfil de temperatura do ar interno

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
PUBLICAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
SUMÁRIO	16
1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Rotomoldagem.....	19
2.1.1 Processo de rotomoldagem.....	20
2.1.2 Equipamentos Utilizados	23
2.1.3 Influência do Processamento nas Propriedades	26
2.1.4 Características de Polímeros para a Rotomoldagem	29
2.1.4.1 O polietileno.....	30
2.1.5 Microestrutura de OPolímeros.....	32
2.1.5.1 Esferulitos anelares em PEBDL	35
2.1.6 Avanços Recentes no Processo de Rotomoldagem	41
2.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR.....	42
2.3 CRISTALIZAÇÃO.....	42
2.4 EMPENAMENTO.....	48
2.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 MATERIAIS	57
3.2 MÉTODOS.....	57
3.2.1 Confecção de molde para rotomoldagem.....	57
3.2.2 Experimentos de rotomoldagem.....	61
3.2.3 Empenamento de peças rotomoldadas	63
3.2.4 Experimentos de Hot Press.....	64

3.2.5 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	66
3.2.7 Raios-X.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 ANÁLISE DO EMPENAMENTO DE PEÇAS ROTOMOLDADAS	68
4.1.1 Efeito da espessura da peça	69
4.1.2 Efeito da taxa de resfriamento no empenamento de peças rotomoldadas.....	73
4.1.3 Efeito do diâmetro do tubo de saída de ar no empenamento de peças rotomoldadas.....	77
4.1.4 Análise conjunta dos efeitos de espessura da peça, taxa de resfriamento e diâmetro do tubo de saída de ar do molde no empenamento de peças rotomoldadas.....	81
4.2 EMPENAMENTO DE AMOSTRAS SUBMETIDAS AO EXPERIMENTO DE HOT PRESS	82
4.3 EXPERIMENTOS DE ROTOMOLDAGEM VERSUS EXPERIMENTOS DE HOT PRESS	84
4.4 MICROSCOPIA DE PEÇAS ROTOMOLDADAS	86
4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	95
4.5.1 Grau de cristalinidade de peças rotomoldadas	95
4.5.2 DSC de amostras micronizadas de PEBDL	98
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	100
4.7 TEMPERATURA DO AR INTERNO EM EXPERIMENTOS DE ROTOMOLDAGEM	104
5. CONCLUSÃO	106
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

O processo de rotomoldagem é utilizado para produzir artigos plásticos grandes e ocos, livre de tensões, sem linhas de solda e com custo de ferramental relativamente barato. A rotomoldagem é muito utilizada na fabricação de peças como brinquedos, caixas d'água e tanques pulverizadores de defensivos agrícolas. A indústria de rotomoldagem teve seu início na década de 60. Dentre as técnicas de processamento de materiais poliméricos, a rotomoldagem é a que apresenta maior crescimento nos últimos anos.

Devido a este potencial de crescimento, o processo vem atraindo o interesse de empresas e grupos de pesquisa no sentido de aperfeiçoar e compreender melhor o processo. Estes estudos estão direcionados em reduzir o tempo de ciclo, na sinterização do material, na qualidade do produto moldado, no design de moldes e equipamentos, na utilização de novos materiais e em estudos de simulações do processo.

Estes estudos mostram que acelerar o tempo de ciclo do processo, principalmente a etapa de resfriamento, diminuem a qualidade do artigo moldado e provocam distorções na sua superfície caracterizadas como empenamento. O empenamento é afetado principalmente pela taxa de resfriamento, tipo de matéria prima moldada e pelo ferramental utilizado.

Mesmo em termos de literatura mundial ainda existem poucos trabalhos focados no empenamento na rotomoldagem. No Brasil os estudos deste processo são extremamente escassos, e praticamente não existem trabalhos publicados sobre o empenamento na rotomoldagem. Portanto, o objetivo do presente trabalho é correlacionar as condições de processamento com o nível de empenamento das peças rotomoldadas, considerando variáveis como taxa de resfriamento, diâmetro de tubo de saída de ar (respiro do molde) e espessura da peça.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Rotomoldagem

Rotomoldagem é um processo de manufatura de materiais poliméricos usado para produzir peças ocas ou abertas. O processo de rotomoldagem é encontrado em diversos setores da indústria, destacando-se na indústria automotiva, de reservatórios, de brinquedos e lazer, esportes entre outras. A rotomoldagem teve seu início na indústria na década de 60 e tem mostrado um grande crescimento nos últimos anos [1,2].

O processo de rotomoldagem produz peças livres de tensões residuais, sem linhas de solda e a um custo de molde e equipamentos relativamente mais baixos quando comparados a outras técnicas de processamento usuais. Estas vantagens têm alavancado o crescimento do setor na indústria. Atualmente é o processo de transformação de materiais poliméricos que tem o maior crescimento anual. Nos últimos anos, devido ao grande potencial de crescimento, a rotomoldagem tem estimulado o interesse de empresas e grupos de pesquisa para o desenvolvimento tecnológico do processo [2-4].

Essa tendência de crescimento se aplica em todas as regiões do mundo. Os Estados Unidos e Canadá são líderes no setor de rotomoldagem e empregam aproximadamente 400 mil toneladas de matéria prima por ano. O mercado europeu emprega metade do que os americanos e canadenses utilizam, mas as melhores possibilidades de crescimento deste processo estão concentradas na Ásia e na América Latina [5].

No Brasil, o mercado de produtos rotomoldados está em crescimento também, em proporções menores do que em outros países. Os segmentos da indústria brasileira que vem sustentando esse crescimento são os de implementos agrícolas e reservatórios de água, aonde produtos rotomoldados vêm substituindo peças e tanques metálicos ou de poliéster reforçados com fibra de vidro. Atualmente 60% dos reservatórios de água produzidos no Brasil são provenientes do processo de rotomoldagem e há expectativas que este número chegue a 100%, como é o caso do México e Chile [6,7].

Há também uma expectativa para o aumento do crescimento do setor no Brasil com a implementação de normas para o processo e produtos rotomoldados,

os rotomoldadores querem obter a homologação de seus produtos. Dessa maneira os produtos poderiam ser mais explorados e ganhar mercado nos setores construção civil, saneamento básico, infra-estrutura e agricultura [8].

Atualmente o polietileno, em suas várias formas, representa quase 90% da matéria prima utilizada no processo de rotomoldagem. Outros materiais poliméricos usados na rotomoldagem com destaque são o policloreto de vinila, polipropileno, poliamidas, policarbonato e outros [1,2].

O mercado de produtos rotomoldados vem ganhando espaço devido às vantagens apresentadas com relação a outros processos como injeção, extrusão, sopro e outros. Além das propriedades exibidas pelos produtos rotomoldados, o processo exibe um menor investimento em moldes e máquinas, com um tempo de execução de projeto menor [1,2,6].

2.1.1 O Processo de Rotomoldagem

Rotomoldagem é um processo de transformação de materiais plásticos relativamente simples que utiliza calor, baixas pressões e rotação biaxial para dar forma à peça moldada. Basicamente, o processo consiste no preenchimento do molde com o polímero a ser moldado, o molde, sob rotação biaxial, é levado para uma unidade de aquecimento até ocorrer a fusão do polímero, após a fusão o molde é retirado da unidade de aquecimento e levado para a unidade de resfriamento e permanece até que ocorra o resfriamento da peça moldada que é então desmoldada [1,2,9].

O processo pode ser dividido em 4 estágios, Figura 2.1.

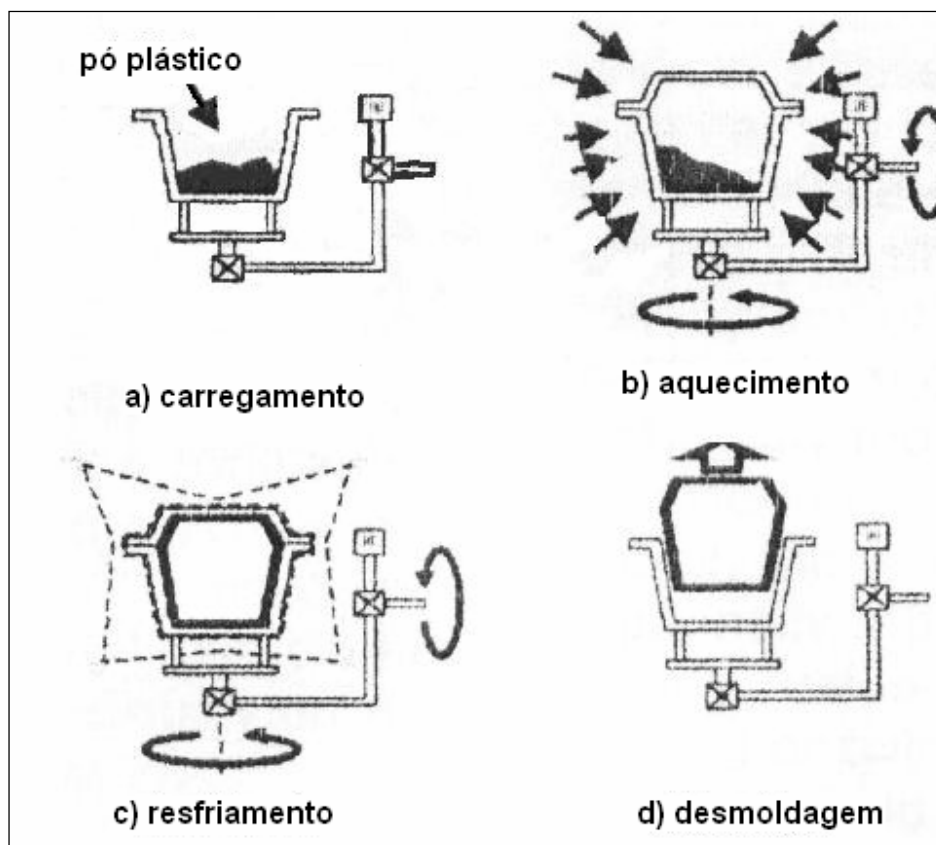


Figura 2.1: Estágios do processo de rotomoldagem [1].

O estágio de carregamento consiste em adicionar uma quantidade predeterminada de material polimérico em um molde metálico a temperatura ambiente, normalmente sobre a superfície interna do molde ocorre a aplicação de um agente desmoldante, a matéria prima é adicionada sem nenhum aquecimento anterior, geralmente na forma de pó, granular ou líquido. Então o molde é fechado e levado para a unidade de aquecimento [1,2].

No estágio de aquecimento o molde fechado é rotacionado biaxialmente a baixas velocidades de rotação, 2-20 rpm, dentro da unidade de aquecimento com temperatura controlada. Neste estágio as paredes do molde são aquecidas e conduzem calor para o polímero. Com uma quantidade certa de calor e um determinado tempo o polímero em pó, sob rotação dentro do molde, inicia sua fusão e começa a se aderir nas paredes do molde quente para formar uma camada homogênea de espessura constante sobre a superfície interna do molde, então é levado para a unidade de resfriamento [1,9].

No estágio de resfriamento o molde ainda sob rotação biaxial e com polímero fundido é submetido a um resfriamento até que a peça atinja uma temperatura em

que ela possa reter sua forma para poder ser desmoldada. O resfriamento é feito na superfície externa do molde, com ar sem fluxo, ar com fluxo forçado ou uma combinação de ar forçado com aspersão de água [1,10].

Na unidade de desmoldagem, após resfriamento completo, o molde é aberto e a peça é desmoldada. Após a desmoldagem o molde passa por uma limpeza e é levado para unidade de carregamento onde o ciclo reinicia novamente.

Rotomoldagem é considerado um processo ideal para produzir peças ocas de formas complexas. Mas como observado em outros processos de manufatura, apresenta suas vantagens e desvantagens [2].

As vantagens apresentadas pelo processo de rotomoldagem são muitas, dentre elas pode-se citar a habilidade de produzir peças ocas, grandes e com formas complexas em uma única etapa de processamento, o que não é encontrado em outras formas de processamento como moldagem por injeção, sopro ou extrusão. É um processo feito à baixas pressões que utiliza moldes e máquinas sob condições de trabalho mais leves quando comparados aos processos de altas pressões. Devido a essa menor exigência estes equipamentos são mais simples e menos exigentes no que se refere à fabricação e projeto, assim possuem um custo relativamente menor e são produzidos mais rapidamente do que o ferramental necessário para processos de alta pressão. O equipamento pode ser utilizado para moldar os mais variados tipos de produtos [1,2.9].

O processo é feito a baixas pressões e quase não há cisalhamento resultando em artigos moldados praticamente livres de tensões residuais o que confere ao moldado maior resistência ao impacto e resistência química. Outra característica dos produtos rotomoldados é a ausência de linhas de solda, juntas e marcas de extração. A matéria prima é totalmente consumida no processo, não tem a presença de canais de alimentação, praticamente não há desperdício. Podem-se produzir produtos multicamadas, na forma de espumas através da alteração da matéria prima, sem equipamento adicional. Há também facilidade na utilização de insertos metálicos, viabilidade para produzir produtos em pequenas quantidades e facilidade de troca de moldes o que adequa o processo para produções “just-in-time” [2,10].

Por outro lado as principais desvantagens do processo de rotomoldagem são o longo ciclo do processo, a limitação da escolha e custo da matéria prima. O tempo necessário para manufatura dos produtos é relativamente longo quando comparado a processos como moldagem por injeção, sopro dentre outros. Na rotomoldagem a

manufatura do produto tem alta dependência com as etapas de aquecimento e resfriamento onde a transformação da matéria prima depende somente de fenômenos de transferência de calor sem auxílio de pressão externa, forças de cisalhamento. Adicionalmente o resfriamento do processo é assimétrico, ocorre somente do lado externo do molde o que implica em tempos relativamente elevados. Este tempo elevado de permanência do polímero dentro da unidade de aquecimento também pode provocar a sua degradação termo oxidativa que diminui a qualidade do produto moldado [11,12].

A escolha da matéria prima é limitada quando comparada a outros processos, não existem no mercado muitas opções uma vez que as condições de processamento requerem polímeros resistentes a termo oxidação, com viscosidade baixa. Polímeros de elevada viscosidade dificultam o processo de sinterização e densificação da peça moldada, aumentando assim o tempo do processo e diminuindo a qualidade do produto final. Outra limitação da matéria prima é que ela tem que estar na forma líquida ou de pó, micronizada, o que aumenta seu custo [1,2,13,14].

No resfriamento, a peça é livre para se soltar do molde com a retração da peça. Esta situação torna difícil manter a precisão e estabilidade dimensional da peça e superfícies livres de empenamento [2,15].

2.1.2 Equipamentos Utilizados

O processo de rotomoldagem é feito em baixas pressões, pressão atmosférica, e normalmente não utiliza forças externas para moldagem. Assim os equipamentos utilizados no processo são de funcionamento simples e não precisam suportar condições severas de trabalho. Devido a estas condições, existe uma variedade de combinação de equipamentos para realização do processo, é até comum encontrar equipamentos rudimentares. Os equipamentos empregados na rotomoldagem podem ser divididos em máquina, molde, unidade de aquecimento e de resfriamento [1,2].

Os principais tipos de máquinas utilizadas na rotomoldagem são descritos a seguir:

- a) Máquina “rock-and-roll”: promove uma ação de balanço em um de seus eixos (“rock”) e rotação contínua em um eixo perpendicular (“roll”), o

ângulo de balanço não é maior do que 45° . As vantagens deste tipo de equipamento são a simplicidade do designer da máquina e a facilidade de troca do molde. É geralmente utilizada para peças que exibam simetria através do eixo de rotação “roll”.

- b) Máquina lançadeira (Shuttle): foram desenvolvidas como uma tentativa de economizar espaço, a máquina possui um braço com dois eixos de rotação independentes que promovem a rotação biaxial do molde e é montada sobre um carro de transporte, que faz movimentos retilíneos para frente e para trás, levando a máquina com o molde para a unidade de aquecimento e resfriamento, de acordo com a necessidade. A principal vantagem deste tipo de equipamento é a versatilidade para moldar peças, desde as mais simples até as mais complexas.
- c) Máquina carrossel: é uma adaptação da máquina lançadeira, possui nível elevado de produtividade, consiste de três braços com ângulo de separação de 120° entre eles montados sobre um carro que os rotaciona 360° . Dessa maneira enquanto um braço com o molde é levado para a unidade de aquecimento, outro está posicionado na unidade de aquecimento e o outro na unidade de desmoldagem e carregamento, Figura 2.2 [1,9].

Essas são as máquinas comerciais mais comumente encontradas no mercado, existem outros tipos de máquinas que são variação destas como máquinas tipo concha, vertical, de braços independentes.

Os moldes são componentes indispensáveis do processo de rotomoldagem, em sua grande maioria eles são fabricados a partir de materiais metálicos, há casos especiais onde se utiliza moldes feitos de fibra de vidro e outros compósitos. Na rotomoldagem os moldes possuem uma estrutura mais leve do que em processos de alta pressão já que as forças ao qual o molde está sujeito durante o processo são menores, assim estes moldes possuem um custo relativamente menor, de maneira geral ele é projetado para suportar um pouco mais de carga que o próprio peso. Os moldes normalmente são feitos a partir de alumínio fundido, chapas metálicas e usinagem de metais [1,2].

O material de fabricação e processo utilizado na construção do molde depende de muitos fatores como tamanho do artigo moldado, complexidade de forma, polímero a ser moldado, precisão dimensional, número de peças a serem

produzidas, condições de processamento entre outras. O material de fabricação do molde tem que ter uma ótima relação entre condutividade térmica e resistência mecânica, boa resistência à corrosão [1].

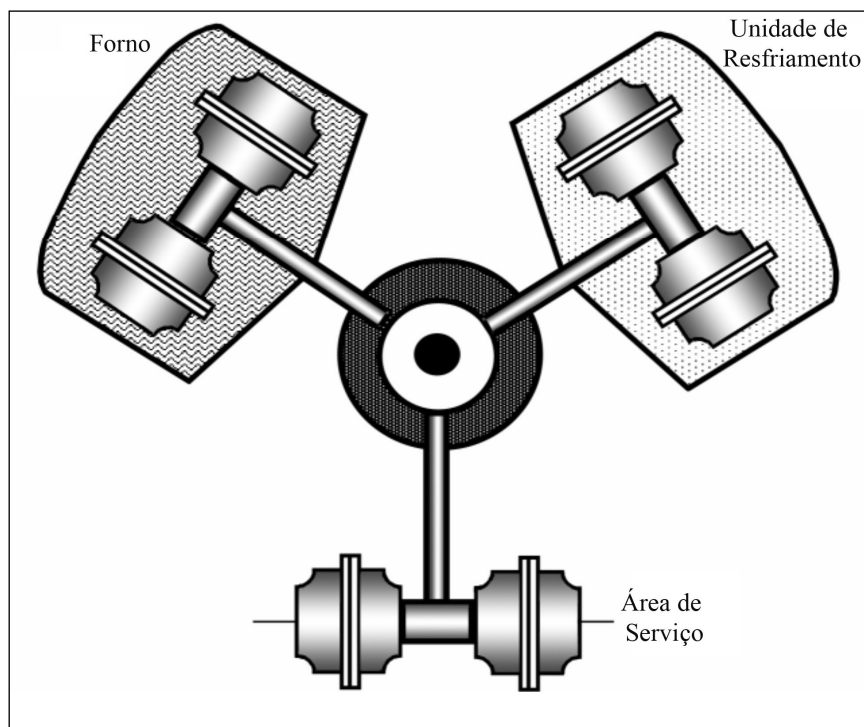


Figura 2.2: Diagrama esquemático para máquinas tipo carrossel [1].

A unidade de aquecimento é responsável por fornecer calor para o polímero dentro do molde até o ponto em que as partículas se coalesçam e ocorra a sinterização e densificação, ocorrendo então a adesão de camadas de polímero nas paredes do molde. O aquecimento do forno é normalmente feito através de queimadores a gás ou óleo, pode ser feito também por sistemas elétricos, infravermelhos, ou circulação de líquidos aquecidos na superfície externa do molde. Estas últimas formas de aquecimento citadas são de extrema importância quando se trata de peças muito grandes e a construção de fornos se torna inviável [1,16].

O resfriamento promove a solidificação do polímero fundido, através de um resfriamento assimétrico onde o calor é retirado somente pelo lado externo da peça, ele é feito até a temperatura em que o polímero adquira uma estrutura capaz de manter a sua forma sem sofrer alterações em suas dimensões. As paredes do molde são normalmente resfriadas através de ar sem fluxo, com fluxo de ar forçado através de ventiladores e uma combinação de fluxo de ar forçado com aspersão de água.

Existem casos em que o resfriamento é feito também na parte interna do molde, acelerando esta etapa e diminuindo níveis de empenamento da peça [2,10,17].

2.1.3 Influência do Processamento nas Propriedades

As propriedades do artigo moldado são altamente dependentes das condições de processamento. Pela natureza do processo, onde não há fluxo devido ao cisalhamento do polímero e nem aplicação de forças externas, os artigos moldados apresentam boa resistência ao impacto e resistência química. As etapas do processamento que mais interferem nas características do moldado são a de aquecimento e resfriamento. O aquecimento promove a coalescência e sinterização dos pós poliméricos. O resfriamento realiza solidificação da peça e é responsável, desde que a etapa de aquecimento tenha sido realizada de maneira correta, pela microestrutura final do polímero que determina suas propriedades mecânicas [1,4].

O processo de rotomoldagem possui uma janela de processamento estreita, Figura 2.3, já que se o molde permanece no forno por um período muito curto as partículas não irão formar uma estrutura homogênea, sinterização incompleta, haverá a presença de bolhas de ar e a peça moldada vai apresentar baixas propriedades mecânicas. Por outro lado, se o molde permanecer por períodos muito longos dentro do forno então ocorre a degradação termooxidativa do polímero diminuindo drasticamente as propriedades mecânicas [4,13,18].

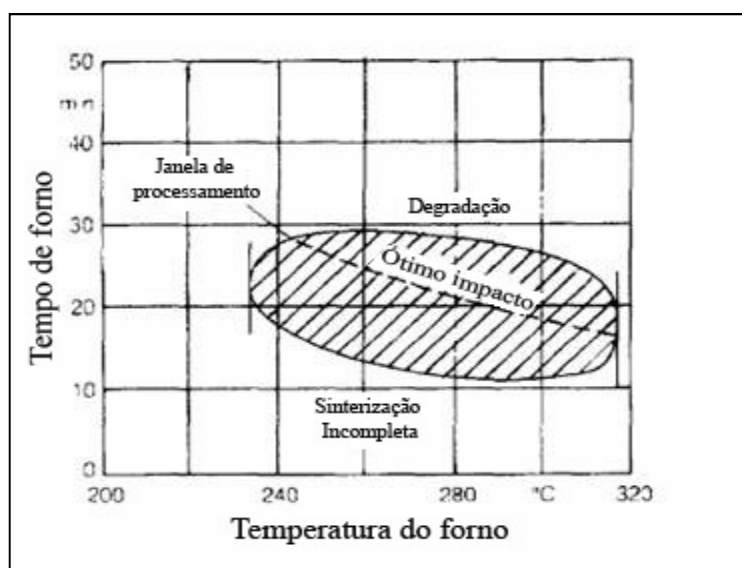


Figura 2.3: Janela de processamento para otimização de variáveis do processo [4].

Nos últimos anos com o crescimento do setor de rotomoldagem e o aumento da demanda por produtos rotomoldados mais confiáveis, a indústria e grupos de pesquisa direcionaram esforços para desenvolver um sistema de controle do processo a fim de melhorar a qualidade do produto final e minimizar o tempo de produção. É comum ajustar o processo por tentativa e erro. Recentemente foi desenvolvido o sistema Rotolog que efetua medidas de temperatura do ar dentro do molde e as envia para um terminal receptor através de ondas de rádio. Pesquisas mostram que a variável mais importante para controle do processo é a medida da temperatura no interior do molde que revela os estágios chaves do processo, eliminado assim o elemento tentativa e erro do processo [4,9,18].

A Figura 2.4 mostra o perfil de temperatura do ar dentro do molde. No início, até o ponto A, a temperatura do ar interno aumenta a uma taxa constante, o calor fornecido para o polímero é suficiente somente para aquecê-lo e não há adesão do polímero nas paredes do molde, a taxa de aquecimento depende da quantidade de matéria prima adicionada no molde e da temperatura do forno. No ponto A, a taxa de aquecimento diminui, isto porque as partículas começam a se fundir o que necessita de calor, este comportamento se estende até o ponto B. Neste estágio, de A até B, as partículas de polímero estão fundindo e aderindo-se nas paredes do molde.

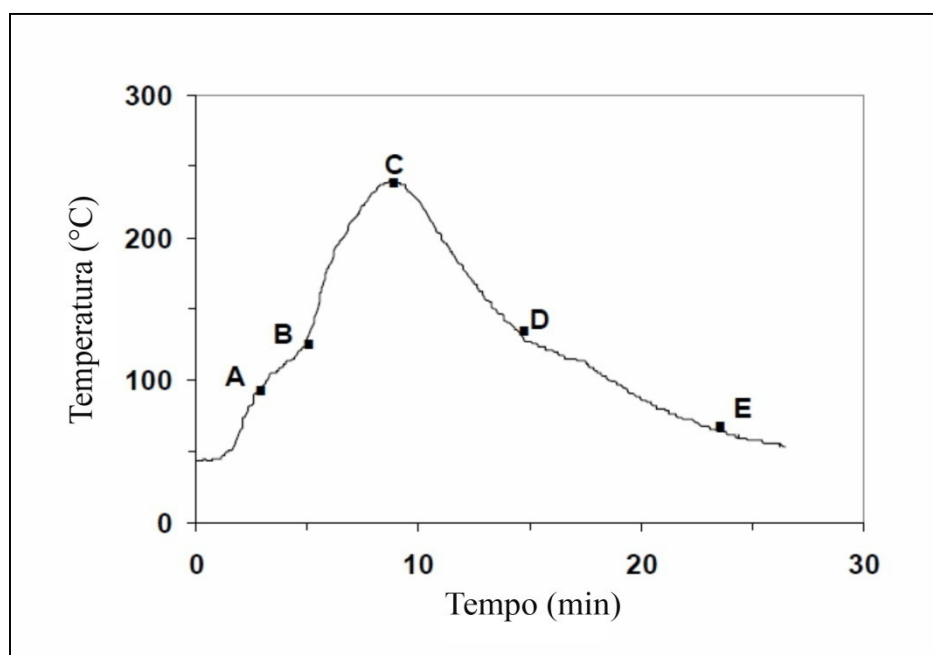


Figura 2.4: Perfil de temperatura do o ar interno do molde durante a moldagem rotacional do polietileno [9].

No ponto B, todas as partículas de polímero estão fundidas, e a taxa de aquecimento aumenta para um valor próximo ao que possuía antes, até A. No trecho de B a C, a massa de polímero fundido continua a recobrir as paredes do molde e é sinterizada. O ponto C é o pico da temperatura do ar interno e representa a máxima temperatura alcançada por ele, depende da temperatura do forno e do tempo de residência do molde no forno. Um pouco antes do ponto C o molde é retirado do forno e levado para a unidade de resfriamento. É observado que mesmo após a retirada do molde do forno a temperatura continua a subir por um curto período de tempo, devido a efeitos de inércia térmica, este sobreaquecimento é importante para peças de paredes espessas para que a ocorra a consolidação do produto. Após o molde ser levado para unidade de resfriamento a taxa de aquecimento se inverte, de C até D a taxa de resfriamento é constante, o valor desta taxa de resfriamento vai depender da maneira que o molde é resfriado, o polímero fundido e sinterizado começa a diminuir sua temperatura, normalmente neste estágio não é utilizado um meio de resfriamento mais brando para evitar problemas de empenamento na peça.

No ponto D ocorre uma mudança na taxa de resfriamento devido a solidificação e cristalização do polímero, o processo de cristalização é exotérmico e libera energia explicando a diminuição da taxa de resfriamento. A consolidação da solidificação e cristalização do polímero ocorre um pouco depois do ponto D, indicada pelo aumento da taxa de resfriamento, a partir deste ponto é aceitável o uso de meios de resfriamento mais efetivos como aspersão de água sem comprometer a qualidade do produto moldado. O ponto E representa a temperatura de desmoldagem da peça [4,9,19].

A sinterização de polímeros na forma de pó é uma etapa crucial do processo de rotomoldagem e reflete diretamente nas propriedades do artigo moldado e no tempo de ciclo do processo. É definida como a formação de um fundido homogêneo a partir da coalescência de partículas seguida por uma densificação, a sinterização é considerada um mecanismo de dois estágios. No primeiro estágio ocorre a coalescência das partículas, através da redução da área de superfície total, que depende da viscosidade, tensão superficial e características das partículas, neste estágio o ar entre as partículas fica aprisionado em forma de bolhas no fundido. No segundo estágio ocorre uma densificação do fundido ocorrendo a coalescência das bolhas de ar e por consequência sua saída do fundido. A coalescência de polímeros só ocorre em certas condições de mobilidade que somente são atingidas no estado

fundido. A força motriz para a sinterização é a tensão superficial e o principal fator contrário é a resistência ao fluxo, viscosidade [4,16,20].

2.1.4 Características de Polímeros para a Rotomoldagem

A rotomoldagem é um processo dependente da matéria prima, ela não poderia existir sem materiais poliméricos adequados ao processo. As características de processamento impõem limitações nos polímeros que podem ser utilizados no processo. Para ser rotomoldado, um polímero tem que ter resistência térmica e química, para não sofrer degradação termooxidativa devido a longos períodos de permanência no forno, além de ter valores de viscosidade aceitáveis para o processamento, polímeros com viscosidade muito elevada tem dificuldade de se sinterizar e que leva a um tempo de permanência dentro do forno maior, aumentando o problema de degradação, e sinterização incompleta o que diminui a qualidade da peça [4,13,16].

Uma outra peculiaridade dos polímeros para rotomoldagem é sua forma, ele não é processado a partir de pellets como é feito em processos de injeção, extrusão. Ele é utilizado na forma de líquidos ou em pó a partir da micronização de pellets. A maioria dos polímeros utilizados no processo de rotomoldagem está sob a forma de pó com mesh # 35. A forma, tamanho e a distribuição destas partículas influenciam diretamente o processo e a qualidade dos produtos moldados [1,14,21].

O mercado de rotomoldagem é dominado por materiais poliméricos termoplásticos, embora o processo possa ser feito com termofixos como é o caso do polietileno com ligação cruzada. O material mais utilizado no processo é o polietileno (PE), em suas várias formas, abrange aproximadamente 90% da matéria prima total empregada no processo. Outros materiais aplicados no processo com relativo sucesso são o polipropileno (PP), poliamida (PA), policloreto de vinila (PVC) e o policarbonato (PC).

O polietileno domina o mercado de matéria prima para rotomoldagem devido a combinação de propriedades com custo. Apresenta boa estabilidade térmica, resistência mecânica satisfatória, boa resistência ao impacto, além de um baixo custo e sua facilidade de processamento.

O polipropileno é mais rígido que o polietileno, além de ter maior resistência química e térmica. O processo de cristalização do PP é relativamente lento quando

comparado ao PE, assim o seu resfriamento tem que ser lento para que ele alcance suas máximas propriedades físicas relacionadas com a morfologia.

As poliamidas foram os primeiros materiais plásticos de alto desempenho a serem utilizadas no processo de rotomoldagem. No processo de rotomoldagem destacam-se o tipo 6 e 12. O tipo 6 possui excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica. O tipo 12 apresenta propriedades inferiores ao tipo 6, entretanto seu processamento é mais simples e à menores temperaturas.

O policloreto de vinila foi o primeiro material empregado industrialmente na rotomoldagem. Ele é encontrado na forma de plastisóis e na forma de pó. Possui boas propriedades como resistência química, é anti-chama, facilidade de pigmentação e pintura. Seu maior problema é a resistência térmica, ele é susceptível a degradação termo oxidativa.

O policarbonato apresenta boas propriedades mecânicas, resistência térmica e propriedades ópticas. Sua propriedade que mais se destaca é resistência ao impacto, dentre os materiais rígidos ele é o que apresenta maior resistência ao impacto. Além dessas propriedades, o PC apresenta baixa retração de moldagem o que minimiza problemas com empenamento, suas principais desvantagens são o alto custo da matéria prima e elevadas temperaturas do forno para seu processamento [2,22].

2.1.4.1 O polietileno

O polietileno é o polímero mais utilizado na indústria de rotomoldagem. Ele não é um material específico e sim uma família inteira de materiais. Dentre as poliolefinas, o PE é o que apresenta uma estrutura cristalina mais simples. O PE normalmente cristaliza em uma célula unitária ortorrômbica que consiste de unidades de metilenos em paralelo. Os tipos de PE mais comumente encontrados no processo de rotomoldagem são o polietileno de baixa densidade (PEBD), de alta densidade (PEAD), linear de baixa densidade (PELBD), a Tabela 2.1 mostra algumas propriedades para esses polímeros [1,23].

Tabela 2.1: Propriedades de diferentes polietilenos rotomoldados [2].

Propriedades	Norma	Unidade	PELBD	PEBD	PEAD
Módulo de flexão	D-790	MPa	De 427 a 854	De 138 a 365,4	De 930 a 1447
Resistência ao impacto (Izod)	D-256	J/m	De 774 a N.Q.	De 389 a N.Q.	De 345 a 389
Densidade	D-1505	g/cm ³	De 0,93 a 0,94	De 0,91 a 0,93	De 0,94 a 0,96
Retração de moldagem	D-955	%	De 2 a 2,2	De 1,5 a 2	De 1,5 a 3
Índice de fluidez	D-1238	g/10min	De 2,5 a 14,3	De 4,5 a 22	De 5 a 8

N.Q. – Não Quebra

O PEBD apresenta uma estrutura molecular composta por cadeias ramificadas, essas ramificações são relativamente longas. Devido a essa característica, as moléculas têm dificuldade em se organizar durante o resfriamento, resultando em níveis relativamente baixos de cristalinidade, 45% a 66%, densidade e propriedades mecânicas.

O PEAD é um polímero linear com poucas e pequenas ramificações na sua estrutura molecular. O que proporciona um elevado grau de cristalização, de 75% a 90%, boa resistência mecânica e resistência ao impacto relativamente baixa.

O PELBDL tem uma estrutura molecular parecida com o PEBD, a diferença entre eles é que as ramificações no PELBDL são menores e dispostas de maneira mais ordenada ao longo da cadeia principal. Eles são formados a partir da copolimerização do etileno com olefinas de baixa massa molecular. Assim, a organização das moléculas durante o processo de cristalização é facilitada, resultando em uma estrutura cristalina mais densa, com propriedades mecânicas e térmicas superiores quando comparados ao PEBD. Atualmente este tipo de polietileno é o mais utilizado no processo de rotomoldagem [1,23,24].

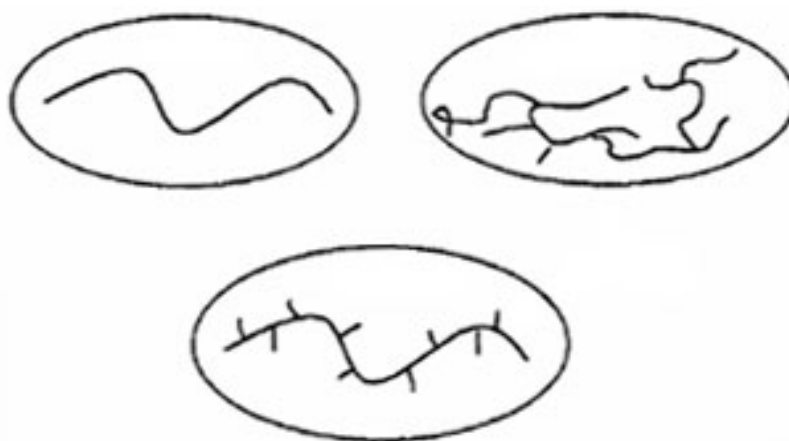


Figura 2.5: Ilustração da microestrutura dos diferentes polietilenos [24].

2.1.5 Microestrutura de Polímeros

A microestrutura dos polímeros tem influência direta nas propriedades do artigo moldado. O desenvolvimento da microestrutura é altamente dependente das condições de processamento, principalmente temperatura, pressão e fluxo.

A estrutura dos polímeros é organizada na forma de lamelas ou cristais, são compostas por cristais lamelares que se organizam, na maioria das vezes na forma de esferulitos quando estes são resfriados a partir do estado fundido. Em condições normais, os esferulitos são compostos por um núcleo central com lamelas irradiadas, Figura 2.6. As condições de processamento podem afetar a maneira como as moléculas se organizam alterando a microestrutura típica dos polímeros que está intimamente relacionada com suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas.

Polímeros fundidos se solidificam na ausência de deformação na forma de esferulitos que são compostos de um núcleo central com lamelas irradiadas, cruz de malta. As condições de processamento podem afetar as propriedades físicas do polímero durante o seu processamento.

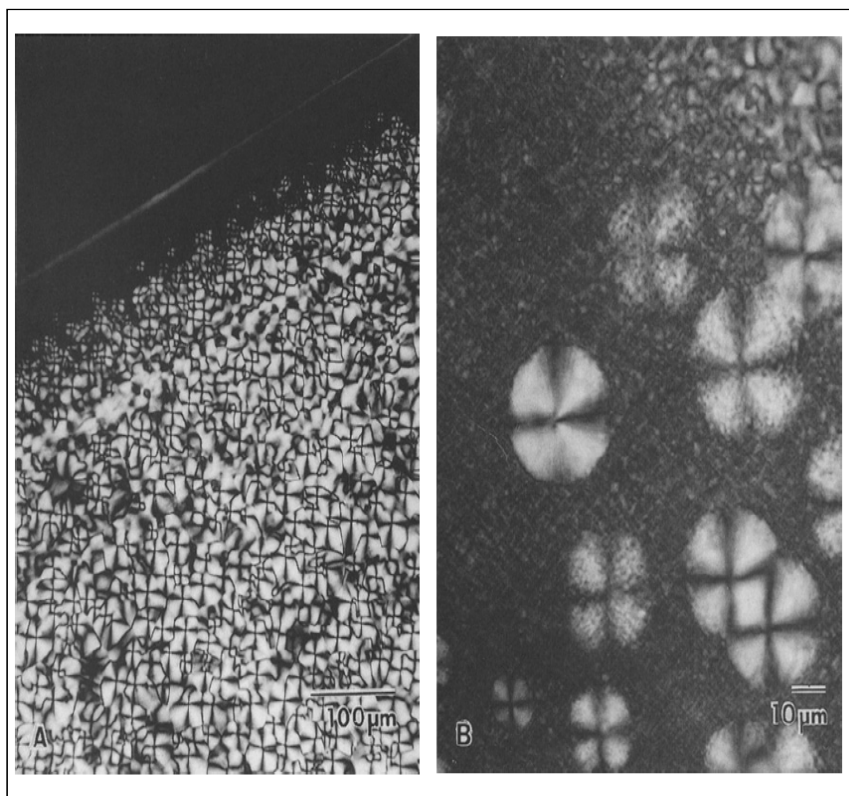


Figura 2.6: Micrografia de luz polarizada através da seção transversal de um nylon moldado (A). Esferulitos padrão de cruz de malta são observados mostrando a estrutura lamelar radial (B) [25].

Na Figura 2.6 a observa-se a diferença da microestrutura de um nylon moldado através da sua seção transversal, na camada em contato com o molde não ocorre a formação de esferulitos (polímero amorfo), próximo a esta camada surge uma zona intermediária, detalhada na Figura 2.6 b como uma baixa densidade de esferulitos dispersos em uma fase amorfa e logo abaixo uma camada com alta densidade de esferulitos. Esta microestrutura é esperada uma vez que o resfriamento ocorre a partir da parede externa do molde, assim a parte mais externa da peça sofre um resfriamento mais brusco não havendo tempo suficiente para o desenvolvimento de estruturas cristalinas, com o afastamento das paredes do molde o resfriamento se torna mais lento, devido à baixa condutividade térmica do polímero, e as moléculas começam a se organizar formando os esferulitos.

Uma das técnicas de visualização da microestrutura polímeros altamente utilizada é a microscopia de luz polarizada (MLP). A MLP polarizada é o estudo da estrutura de objetos através da sua interação com a luz polarizada. Um microscópio com luz polarizada é um microscópio de luz transmitida que tem, além dos recursos

básicos, um polarizador no sistema de iluminação, um estágio rotativo, e um analisador entre a lente objetiva e o olho.

Os planos de duas luzes polarizadas transmitidas são configurados para serem perpendiculares ou cruzados de modo que o analisador não transmita a luz transmitida pelo polarizador. Um material isotrópico irá exibir uma imagem escura quando visto no microscópio com luz polarizada. Os polarizadores são normalmente configurados para transmitir a luz polarizada nas direções de 3, 9, 6 e 12 horas, imaginando os ponteiros de um relógio analógico. Essas direções são referenciadas como sendo de 0 a 90 graus.

Os materiais anisotrópicos são birrefringentes, eles podem ser considerados como divisores da luz polarizada que passa através deles. A maior parte da birrefringência do material é devido à orientação das propriedades ópticas anisotrópicas do material, que podem ser cadeias do polímero no estado amorfo, cristais alinhados por deformação ou por mecanismos de crescimento destes.

A partir de amostras de espessura menor que 100 micrometros e devido a birrefringência dos materiais poliméricos é possível formar uma imagem da microestrutura do polímero, Figura 2.7.



Figura 2.7: Imagem da microestrutura de um polímero semicristalino obtida por microscopia óptica de luz polarizada [25].

2.1.5.1 Esferulitos anelares em PEBDL

A transformação da estrutura de polímero fundido para um estado semicristalino não é instantânea. As condições como esta transformação acontece irão determinar a cristalinidade e a morfologia do polímero. Quando esta transformação acontece abruptamente ocorre o surgimento de estruturas intermediárias entre a fase amorfa e a estrutura lamelar [24].

Uma estrutura intermediária comumente observada nos PEBDL é o esferulito anelar. Essa estrutura é observada no PLM sobre a forma de anéis circulares em um padrão de extinção, Figura 2.8. Nos esferulitos anelares as cadeias das regiões cristalinas apresentam uma orientação espiralada uniforme ao longo do raio do esferulito [26, 27 e 28].

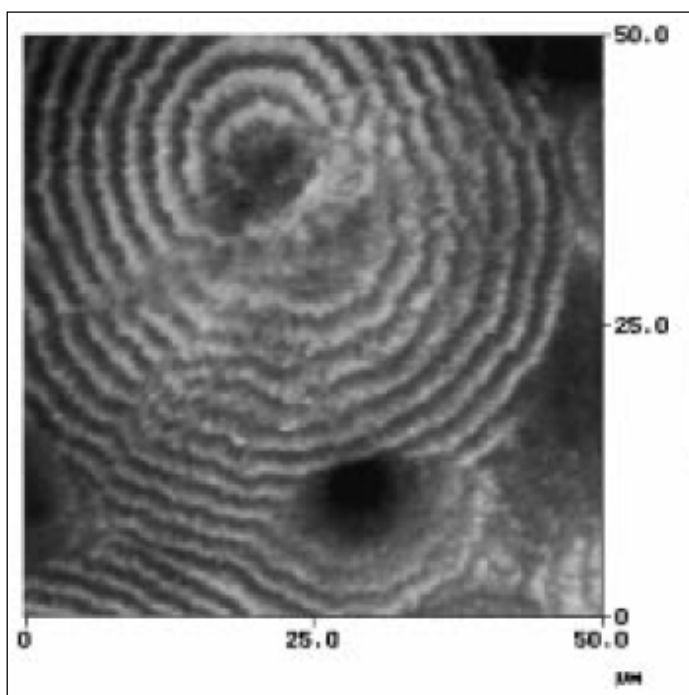


Figura 2.8: Imagem de um esferulito anelar de um PEBDL obtida por microscopia de força atômica [26].

O surgimento dos esferulitos anelares em PEBDL não é um fenômeno bem esclarecido. Alguns autores propõem que durante a cristalização do polímero a organização das cadeias produz campos de tensão no fundido próximo à superfície do cristal, estes campos de tensão reduzem a velocidade do crescimento do cristal impedindo seu crescimento naquela direção o que faz com cristal mude sua direção

de crescimento gerando a sua translação, assim os cristais adquirem uma orientação espiralada. O campo de tensão surgido durante o processo de cristalização está relacionado com a diferença de densidade entre a fase cristalina e a amorfa e impurezas [28, 29].

Estruturas anelares são comumente encontradas e PEBDL e seu surgimento está relacionado com a temperatura de cristalização (T_c), massa molecular, distribuição de massa molecular (DPM), ramificações ao longo da cadeia e impurezas [26-29]. Em trabalho desenvolvido por Keith e Padden [27] foi observado que o aumento da T_c aumenta o espaçamento entre os anéis mostrando uma transição da fase anelar para uma estrutura esferulítica convencional, Figura 2.9, assim o aumento da taxa de resfriamento favorece o surgimento de estruturas anelares nos PEBDL.

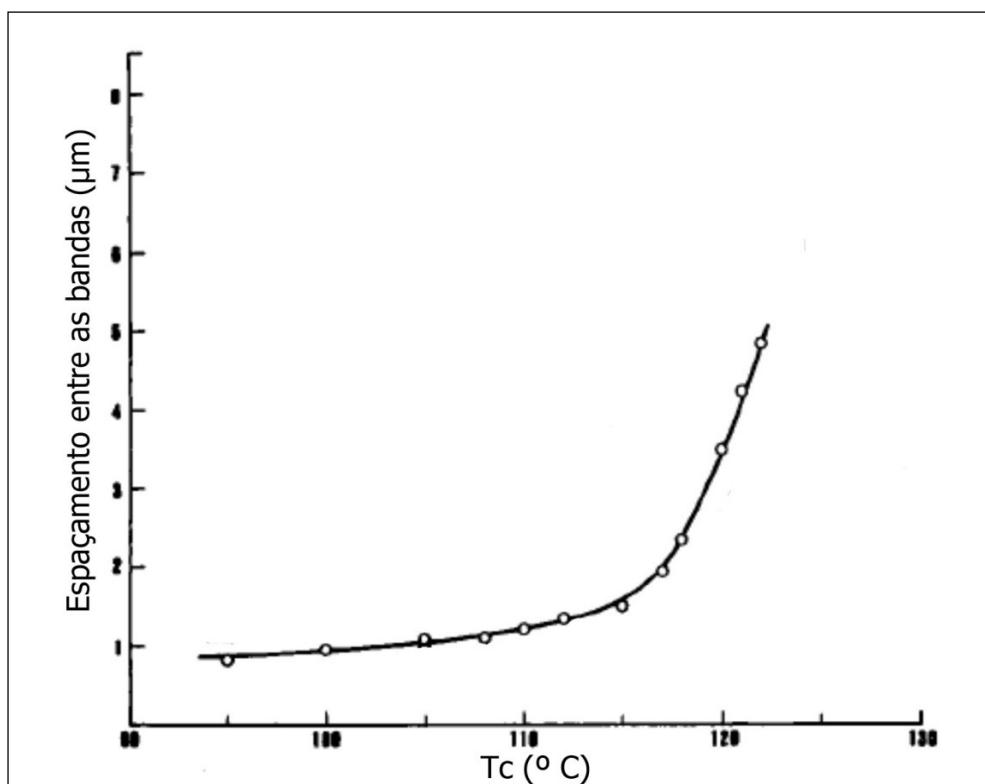


Figura 2.9: Gráfico mostrando a relação entre o espaçamento das bandas de um esferulito anelar com a temperatura de cristalização [29].

O aumento da massa molecular irá dificultar o movimento de translação e rotação da cadeia diminuindo assim o surgimento de estruturas anelares. Com relação à distribuição da massa molecular é observado que quanto mais estreita a

DPM maior é a ocorrência de esferulitos anelares. A formação de estruturas anelares é favorecida em polímeros com ramificações curtas e distribuída estatisticamente. [26, 27 e 28].

Em trabalho experimental Woo et al [30] compararam o comportamento térmico de esferulitos anelares e do tipo cruz de malta nos PEA (poli-etileno adipato). A Figura 2.10 mostra picos de fusão de amostras submetidas a aquecimento de 10 °C/min com diferentes temperaturas de cristalização isotérmicas. Para T_c mais elevadas não é observado a formação de estruturas anelares, o processo de fusão apresenta um único pico bem definido, com a diminuição da T_c ocorre o surgimento de picos secundários nos difratogramas evidenciando a formação de estruturas anelares. Para T_c mais baixas, T_c de 20 °C os difratogramas não indicam a formação da fase anelar, apresentando um pico bem definido.

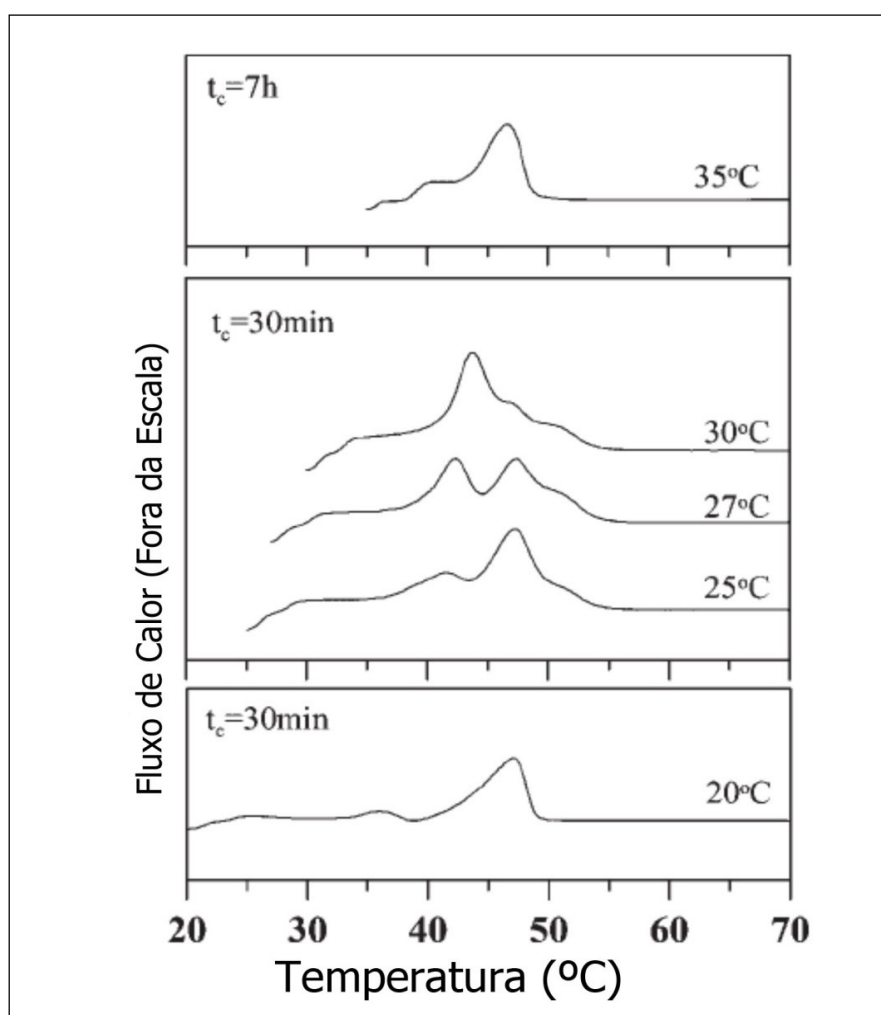


Figura 2.10: Curvas de DSC para amostras de PEA cristalizadas isotermicamente a diferentes T_c , taxa de resfriamento de 10 °C [30].

A Figura 2.11 mostra micrografias das amostras submetidas a diferentes T_c . Observa-se que para T_c mais elevadas, 35 °C, não ocorre a formação de estruturas anelares assim como para T_c mais baixas, 20 °C conforme discutido na Figura 2.10. Sendo assim, existe uma faixa de temperatura de cristalização onde ocorre a formação de estruturas anelares.

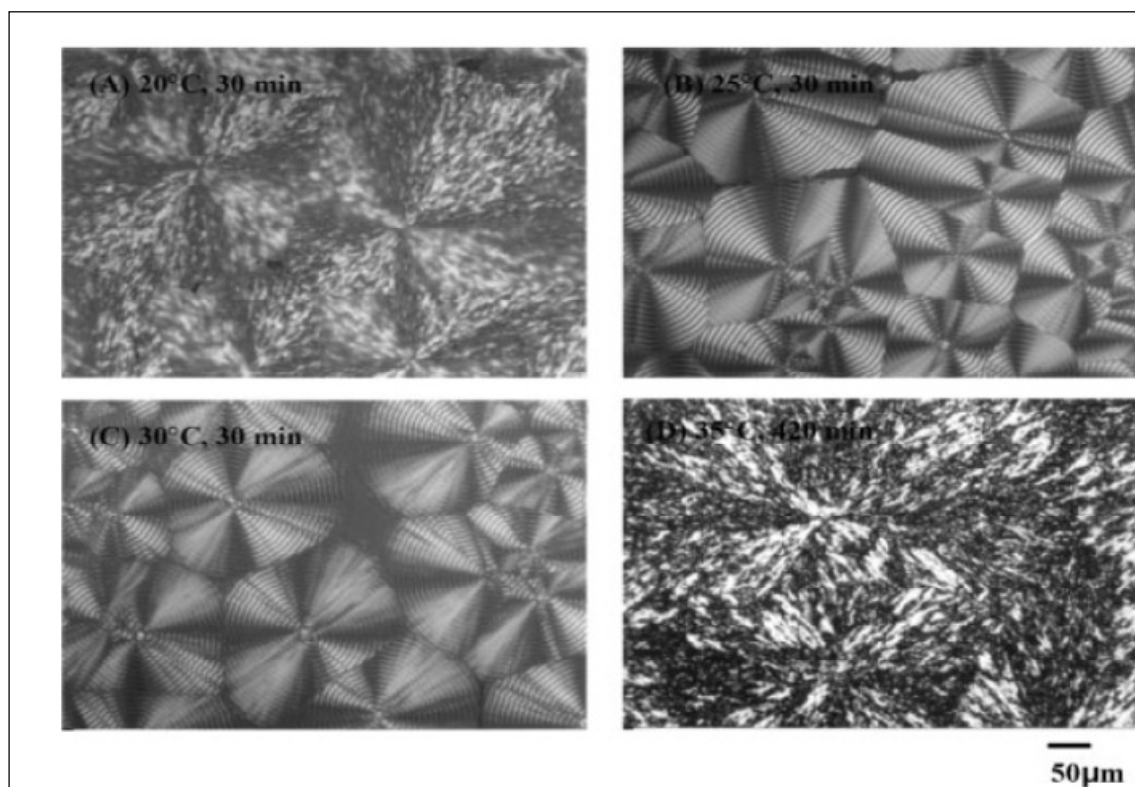


Figura 2.11: Micrografia de amostras cristalizadas a diferentes T_c [30].

Woo et al [30] ainda fizeram uma comparação analítica entre os picos de cristalização em diferentes temperaturas de cristalização para correlacionar a energia de fusão entre esferulitos cruz de malta e esferulitos anelares, Figura 2.12. Comparando os resultados obtidos eles identificaram que a energia de fusão de uma estrutura com esferulitos anelares é maior do que em uma estrutura do tipo cruz de malta.

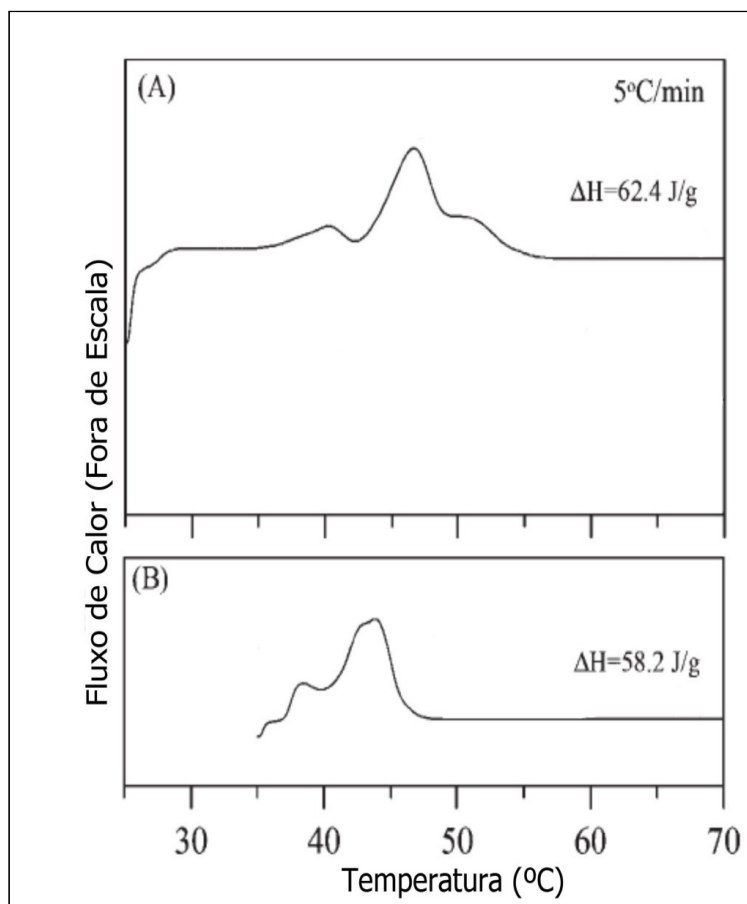


Figura 2.12: Curvas de fusão obtidas por DSC para (A) PEA com estrutura anelar e (B) estrutura tipo cruz de malta [30].

Para complementar esta análise, eles realizaram experimentos de fusão a quente para observar a fusão de uma estrutura composta por esferulitos cruz de malta e anelares, Figura 2.13. Neste experimento a amostra foi aquecida até a temperatura de 50 °C durante 1 minuto, a micrografia revelou que os esferulitos cruz de malta, Figura 2.13 a, se fundiram nessa etapa de aquecimento enquanto que os esferulitos anelares não sofreram o processo de fusão, Figura 2.13 b. Após esse aquecimento a amostra permaneceu nesta temperatura por mais 11 horas sem mostrar alteração ou algum indício de fusão dos cristais com estrutura anelar, Figura 2.13 c.

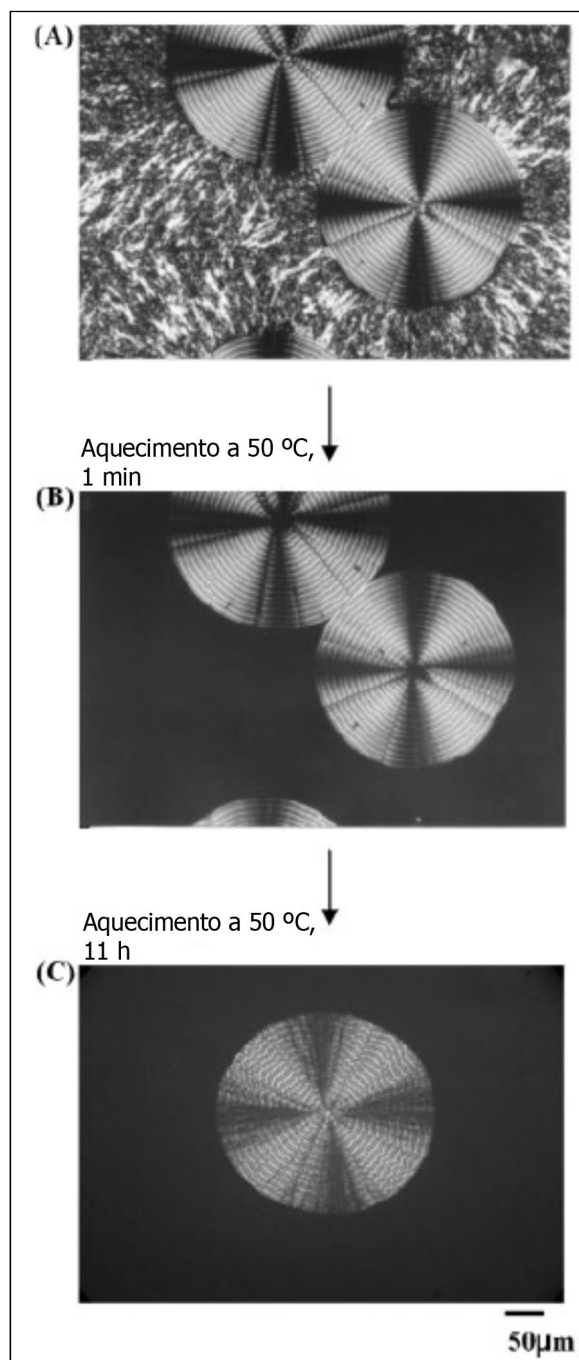


Figura 2.13: Micrografia obtida por Hot Melt para amostra de PEA mostrando o comportamento térmico dos esferulitos anelares e lamelares [30].

Através destas análises Woo et al [30] concluíram que esferulitos com estrutura anelar exigem uma maior energia para se fundir e também que fundem a temperaturas mais elevadas do que esferulitos com estruturas do tipo cruz de malta, exibindo comportamentos térmicos bem distintos.

2.1.6 Avanços Recentes no Processo de Rotomoldagem

A rotomoldagem é o processo de transformação de materiais plásticos com maior crescimento anual. Esse crescimento tem atraído o interesse de empresas e grupos de pesquisa. Até pouco tempo atrás a rotomoldagem era vista com um processo lento, com um número de matéria prima limitado e utilizado para produzir produtos de baixa qualidade. Ultimamente a rotomoldagem vem sendo vista com um processo sofisticado, com manufatura de produtos complexos e precisos.

Para sustentar o crescimento e o desenvolvimento do processo, empresas e grupos de pesquisa têm concentrado seus esforços no controle do processo, matéria prima, diminuição do tempo de ciclo e simulação do processo.

O controle do processo é utilizado para obter as informações necessárias para o controle e monitoramento do processo, assim é possível otimizar o ciclo e a qualidade do produto final. Um indicativo para o controle do processo utilizado atualmente é a temperatura interna do ar (TIA) dentro do molde.

Petroquímicas vêm concentrando esforços no desenvolvimento de materiais poliméricos mais adequados ao processo, o que tende a aumentar a qualidade do produto final e facilitar o seu processamento.

O tempo de ciclo do processo é relativamente longo o que implica em baixa produtividade, a redução deste tempo torna o processo mais competitivo. O tempo de produção é limitado pelo aquecimento e resfriamento do molde e produto. Esforços vêm sendo feitos no sentido de reduzir o tempo de ciclo através de métodos e condições de aquecimento, resfriamento, propriedades do polímero a ser moldado, propriedades e projeto de moldes, entre outros [4,17,18].

Estudos mostram que acelerar o processo de resfriamento dos artigos moldados aumenta os níveis de empenamento na peça o que diminui a qualidade do produto final. O empenamento está relacionado com gradientes térmicos através da espessura da peça durante a retração do polímero na etapa de resfriamento [17-19, 31].

A simulação computacional vem se mostrando uma ferramenta tecnológica extremamente poderosa proporcionando uma melhor compreensão do processo. Na rotomoldagem os trabalhos desenvolvidos na parte de simulação estão concentrados na distribuição do pó polimérico dentro do molde, na posição do molde dentro do forno e em fenômenos de transferência de calor [4,18,32].

2.2 Transferência de Calor

No processo de rotomoldagem, a análise de transferência de calor é de extrema importância para o desenvolvimento e controle do processo, dimensionar os equipamentos e na criação de modelos para a simulação do processo. A distribuição de temperatura em um meio pode ser determinada através da solução da Equação de calor com as condições de contorno adequadas. Modelos de transferência de calor unidimensionais têm sido usualmente adotados em geometrias planares, cilíndricas e esféricas, assim pode ser aplicado para a maioria das geometrias de moldes [33] utilizados no processo de rotomoldagem [34].

A transferência de calor no processo de rotomoldagem é complexa, envolve uma transição gradual do polímero na forma de pó para um estado fundido, assim ocorre uma mudança nas propriedades físicas e térmicas. No processo, a transferência de calor ocorre por, predominantemente, condução e convecção, assim os efeitos de radiação podem ser desconsiderados [12,33].

2.3 Cristalização

Boa parte dos polímeros utilizados na indústria cristaliza-se sob as condições de processamento. A maneira com que a cristalinidade se desenvolve determina propriedades do produto final [35]. A cristalização é um fenômeno exotérmico que ocorre entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m), Figura 2.16. Nesta faixa de temperatura a taxa de cristalização depende de dois fenômenos: nucleação e crescimento do cristal. É esperado que a taxa de cristalização apresente um valor máximo para alguma temperatura de cristalização entre T_g e T_m , Figura 2.14, onde a combinação das taxas de nucleação e crescimento favoreça uma máxima eficiência na cristalização [36].

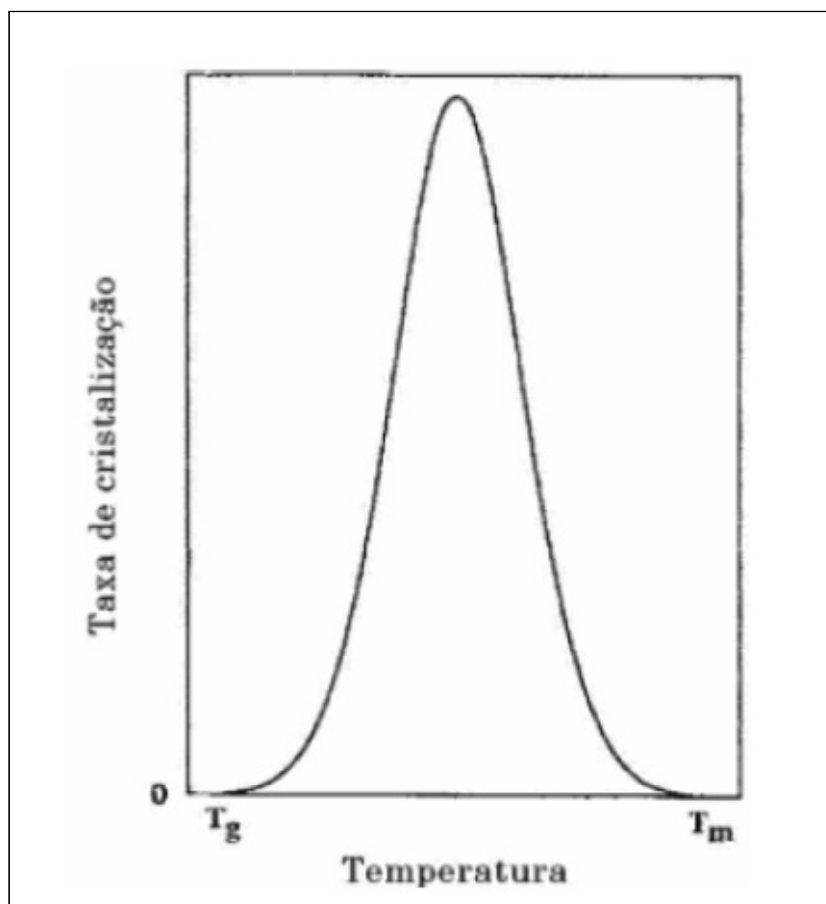


Figura 2.14: Taxa de cristalização em função da temperatura [36].

A Figura 2.15 mostra uma curva de DSC típica para PEBDL. A fusão do PEBDL é observada na Figura 2.15 a onde apresenta um pico característico de fusão normalmente encontrado em polímeros. Para o processo de cristalização, Figura 2.15 a, além do pico comumente observado nos polímeros existe um ombro na curva no final do processo de cristalização, este ombro é característico do PEBDL e está relacionado a efeitos de cristalização secundária e também com a heterogeneidade das moléculas. O surgimento do ombro no final do processo de cristalização depende das condições de resfriamento, tamanho e distribuição das ramificações na cadeia principal do PEBDL [37,38].

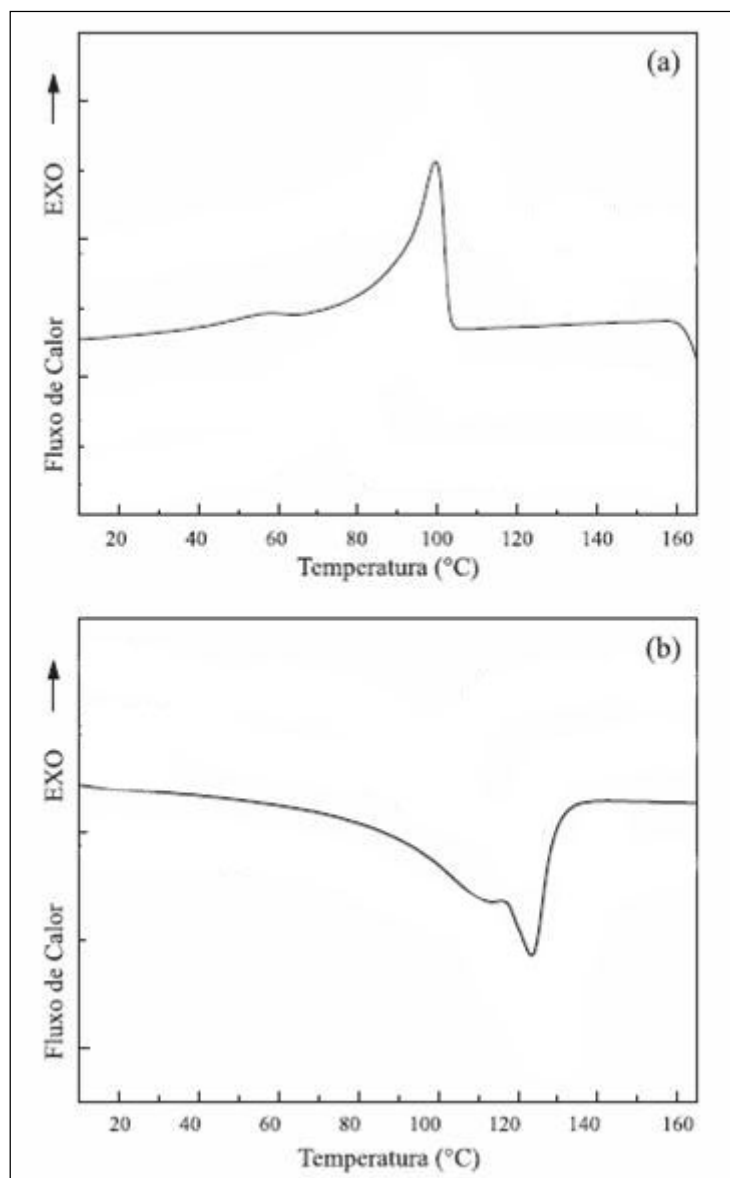


Figura 2.15: Curvas de DSC à taxa de 10 °C/min obtidas sob atmosfera de argônio, normalizadas com relação a massa, para os diferentes PEBDL: a) resfriamento a partir do estado fundido; b) aquecimento [37].

Os polietilenos em todas as suas formas exibem fase cristalina à temperaturas ambientes. O PEBDL assim como os outros polietilenos apresenta normalmente cristais com células unitárias na forma ortorrômbica que são caracterizadas por formarem ângulos de 90° entre suas faces e possuírem parâmetros de rede a , b e c diferentes. Quando os polietilenos sofrem deformação ou se existe pressões excessivas pode ocorrer a formação de estruturas cristalinas monoclinicas e hexagonais [39,40].

Os tipos de estruturas cristalinas presentes nos polímeros podem ser observados por técnicas de difração de Raios-X. A Figura 2.16 mostra um difratograma típico do PEBDL, observam-se picos em ângulos de aproximadamente $2\theta=21,5^\circ$ e 24° que representam a fase ortorrômbica em suas respectivas reflexões (110) e (200). Quando existe a estrutura monoclínica ela aparece aproximadamente em $2\theta=19,5^\circ$, em alguns casos a presença da estrutura monoclínica pode ser mascarada pelo pico do halo amorfo. Neste trabalho não é esperado encontrar estruturas cristalinas monoclínicas e hexagonais uma vez que as amostras não estão submetidas a deformações e níveis de pressão excessivos [37,38,41].

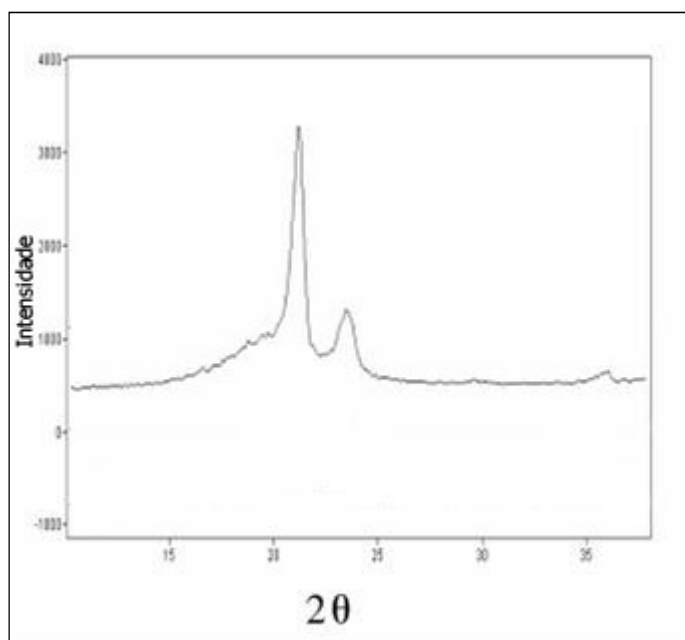


Figura 2.16: Difratograma obtido por análise de raios-X para o PEBDL [38].

O processo de cristalização de um material polimérico envolve várias etapas complexas. Para tanto é necessário conhecimento sobre a cinética de cristalização, para que se possam obter produtos com uma melhor qualidade. Sob o ponto de vista científico a cristalização isotérmica é vista restrita a estreitas faixas de variações de temperaturas, porém a cristalização sob condições não-isotérmicas é que ocorre normalmente no processo industrial, sendo, portanto a de maior interesse [42].

A maneira como o processo de cristalização se desenvolve nos polímeros é fundamental para estudos de simulação e predição das propriedades do artigo moldado. Os modelos que descrevem a cinética de cristalização são extremamente

complexos. Gogos et al [43] adicionaram nas equações de transferência de calor a entalpia de cristalização obtendo um modelo simples e resultados muito parecidos com os obtidos experimentalmente.

2.4 Empenamento

O resfriamento na rotomoldagem pode ocasionar o empenamento e a retração da peça moldada, Figura 2.17, que pode afetar significativamente a qualidade do produto final [44]. Na rotomoldagem o resfriamento é assimétrico, assim a peça é resfriada a partir da parte mais externa, em contato com as paredes do molde, para o interior o que induz tensões térmicas na peça, o empenamento é afetado pela taxa de resfriamento [45, 46]. Iwakura et al [47], baseado em estudos experimentais, associaram o empenamento com tensões residuais que surgem através da espessura da peça durante a solidificação.

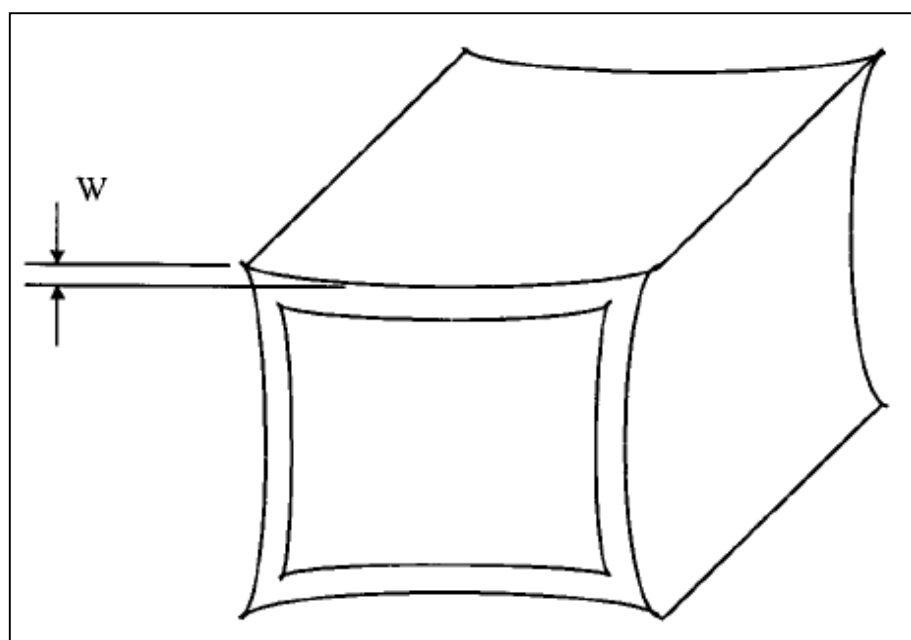


Figura 2.17: Representação esquemática do empenamento em peças rotomoldadas, onde w representa o empenamento [15].

Os níveis de empenamento e de retração na peça moldada estão relacionados com a extensão do processo de cristalização durante a solidificação e com o gradiente de cristalinidade através da espessura da peça. Para polímeros amorfos, esses níveis de empenamento são mínimos, o que confirma a relação

dessas propriedades com a tensão residual surgida na peça devido ao processo de cristalização [44].

Em trabalho experimental, Liu e Fu [48] avaliaram o efeito da taxa de resfriamento no empenamento através do uso de moldes com aletas. Foi observado que o aumento da taxa de resfriamento aumenta o empenamento da peça moldada, Figura 2.18. O uso de aletas aumenta a capacidade de troca de calor do molde com o ambiente externo, logo, aumentam a taxa de resfriamento e diminuem a retração do polímero, porém aumentam significativamente o nível de empenamento das peças moldadas.

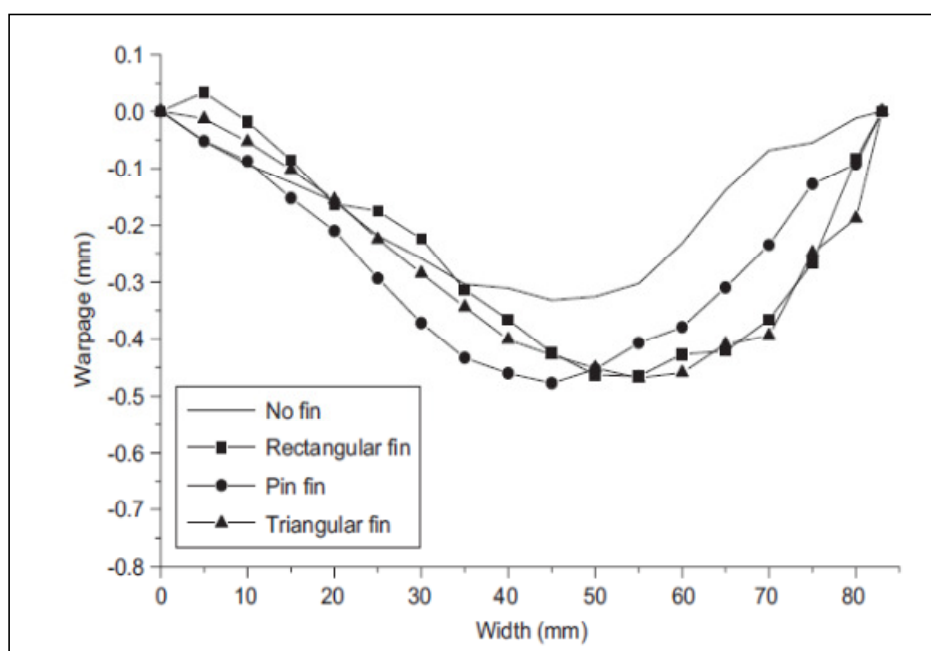


Figura 2.18: Empenamento em peças rotomoldadas utilizando moldes com diferentes tipos de aletas resfriadas por spray de água [48].

De acordo com Bawiskar e White [44], o nível de empenamento aumenta com o aumento da severidade do resfriamento, esses níveis são maiores para polímeros com maior grau de cristalinidade. O resfriamento assimétrico gera tensões residuais na peça moldada, Figura 2.19. Na parte externa da peça surgem tensões compressivas, próximo do centro da espessura da peça as tensões são trativas e entre o centro e a superfície interna da peça não há tensão residual na peça.

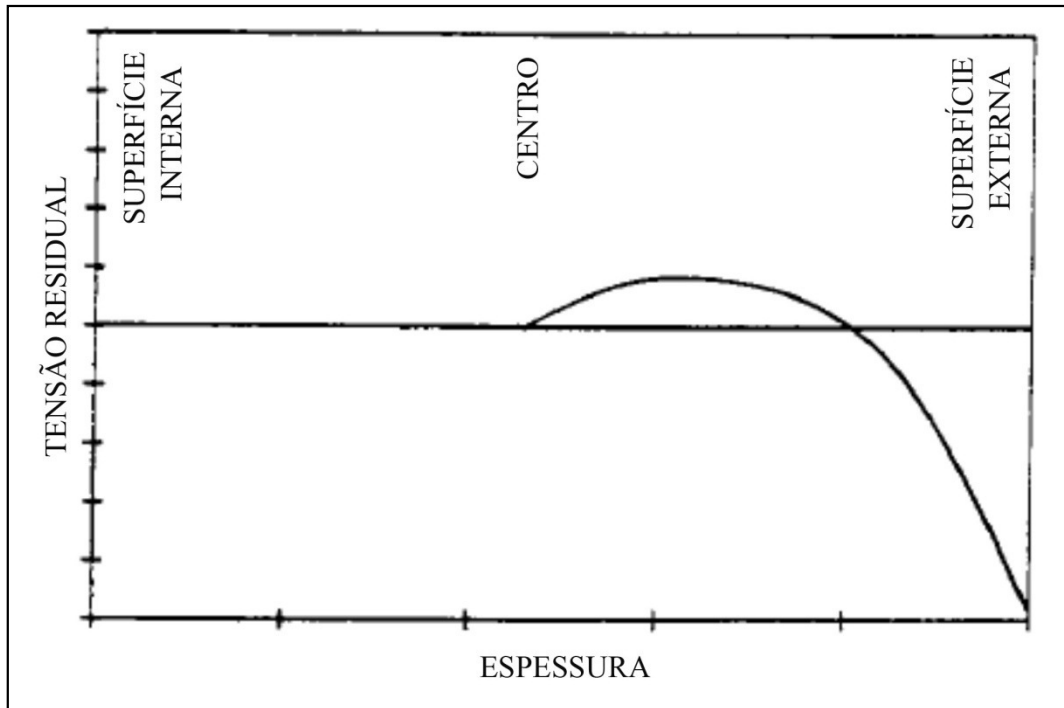


Figura 2.19: Tensão residual em uma peça rotomoldada [44].

Em trabalho desenvolvido por Martins et al [49], foi medido o perfil de temperatura através da espessura da peça. Esse perfil de temperatura foi medido utilizando termopares em diferentes posições a partir da superfície interna da peça. Através dessas medidas é possível observar o gradiente térmico através da espessura da peça durante o processo de resfriamento, Figura 2.20.

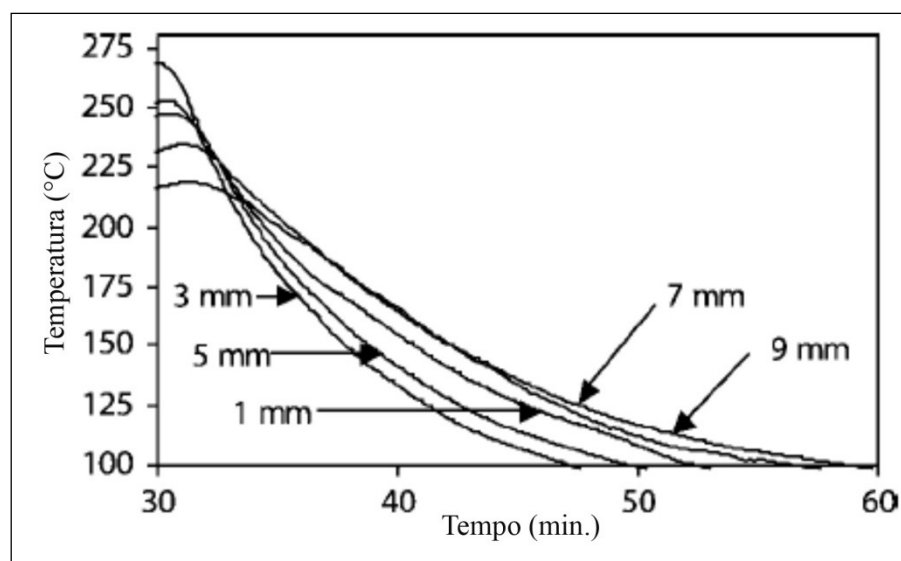


Figura 2.20: Perfil de temperatura através da espessura da peça [49].

A tensão desenvolvida pelo polímero no processo de Rotomoldagem inicia com a solidificação do polímero em contato com a parede do molde. Pode se visualizar o polímero como um líquido lamelar que se solidifica lamela a lamela em um resfriamento livre, Figura 2.21. A primeira camada a se solidificar próxima a superfície interna do molde se deforma sob uma tensão de tração insignificante. Cada camada subsequente se solidifica e se une com o material já solidificado submetendo-se a uma contração de volume e fluxo, resultando em uma deformação de fluxo ou deformação plástica. A solidificação das camadas subseqüentes ocorre sob restrição das camadas anteriores já solidificadas aumentando o nível de tensão residual compressiva nestas camadas. Considerando a retração térmica e o resfriamento assimétrico, as deformações surgidas são maiores quanto mais perto da superfície interna do molde, assim o material próximo à superfície do molde fica sob tensões compressivas enquanto que o material próximo à superfície livre sob tensões de tração [50, 51].

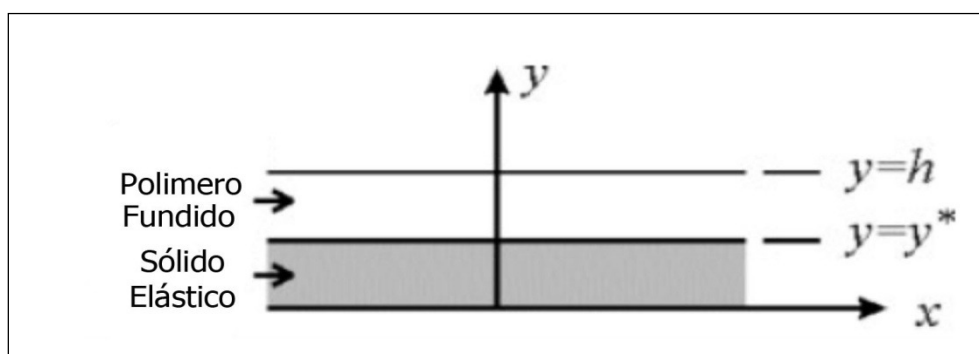


Figura 2.21: Seção transversal de um chapa polimérica sendo resfriada a partir da superfície inferior [50].

A tensão residual que surge através da espessura da peça aumenta a magnitude do momento fletor na peça podendo provocar uma distorção na sua forma (empenamento). A magnitude da tensão residual surgida no processo de rotomoldagem é bem menor do que em peças injetadas que são submetidas a resfriamentos mais bruscos, mas como na rotomoldagem a fusão e a solidificação do polímero ocorrem de maneira assimétrica. A magnitude do momento fletor se torna importante. Quanto maior a taxa de resfriamento utilizada maior será o gradiente de temperatura através da espessura da peça e, conseqüentemente ocorrerá um aumento na magnitude do momento fletor na peça levando-a ao empenamento [50].

No processo de rotomoldagem, o empenamento é também influenciado por uma série de outros fatores. Estudos experimentais recentes mostraram que o empenamento está relacionado com a taxa de resfriamento, cristalinidade e efeito do agente desmoldante [52]. Pop-Iliev et al [53] concluíram que o empenamento aumenta com o aumento da espessura da peça. Liu e Ho [15] concluíram o oposto sobre o efeito da espessura da peça. De acordo com Glosamker et al [52] o aumento da espessura da peça aumenta o empenamento, mas quando não há adesão entre a peça e as paredes do molde o efeito pode ser oposto.

Em trabalho desenvolvido por Glomsaker et al [54] foi proposto que o empenamento das peças moldadas aumenta a espessura do “gap” de ar entre o molde e o polímero solidificado, consequentemente esse aumento na espessura da camada de ar retarda a transferência de calor entre o polímero e o molde.

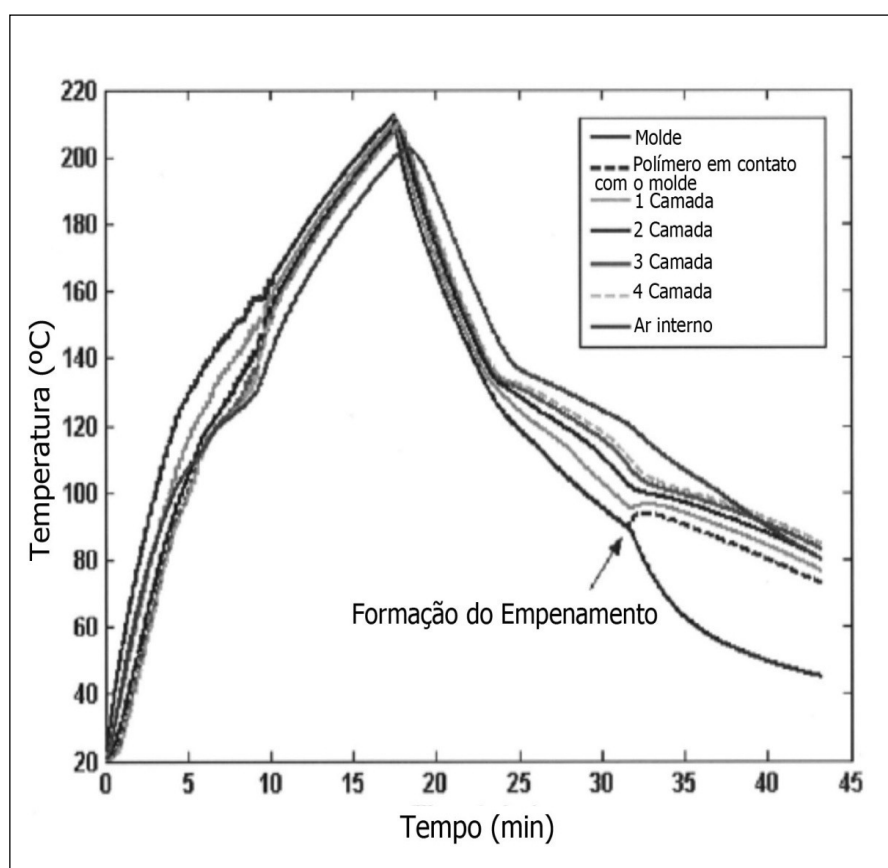


Figura 2.22: Perfis de temperatura preditos através da espessura da peça durante o resfriamento externo [51].

Liu e Ho [45], em trabalho experimental, relataram que o empenamento de peças rotomoldadas também está relacionado com o perfil de pressão do ar dentro

do molde. Antes do resfriamento o molde está aquecido e consequentemente o ar dentro do molde também. Assim ocorre um aumento de pressão do ar interno no aquecimento, fazendo com que parte do ar deixe o molde através do tubo de ventilação. Quando o molde é resfriado o ar interno se contrai, diminuindo sua pressão e fazendo com que ocorra uma transferência de massa do ar do ambiente externo para o interior do molde. Entretanto, quando o resfriamento é muito rápido ou o tubo de ventilação não é grande o suficiente, a equalização de pressão no resfriamento não ocorre de forma rápida o suficiente, induzindo assim uma queda de pressão dentro do molde, conforme Figura 2.23. Essa variação de pressão puxa o polímero parcialmente fundido causando o empenamento da peça, Figura 2.24. Liu e Ho [45] concluíram que o aumento da temperatura do forno e o aumento da taxa de resfriamento do molde aumentam a magnitude dessa variação de pressão e consequentemente os níveis de empenamento na peça. A diminuição do diâmetro do tubo de ventilação também aumenta a variação de pressão dentro do molde já que dificulta a transferência da massa de ar.

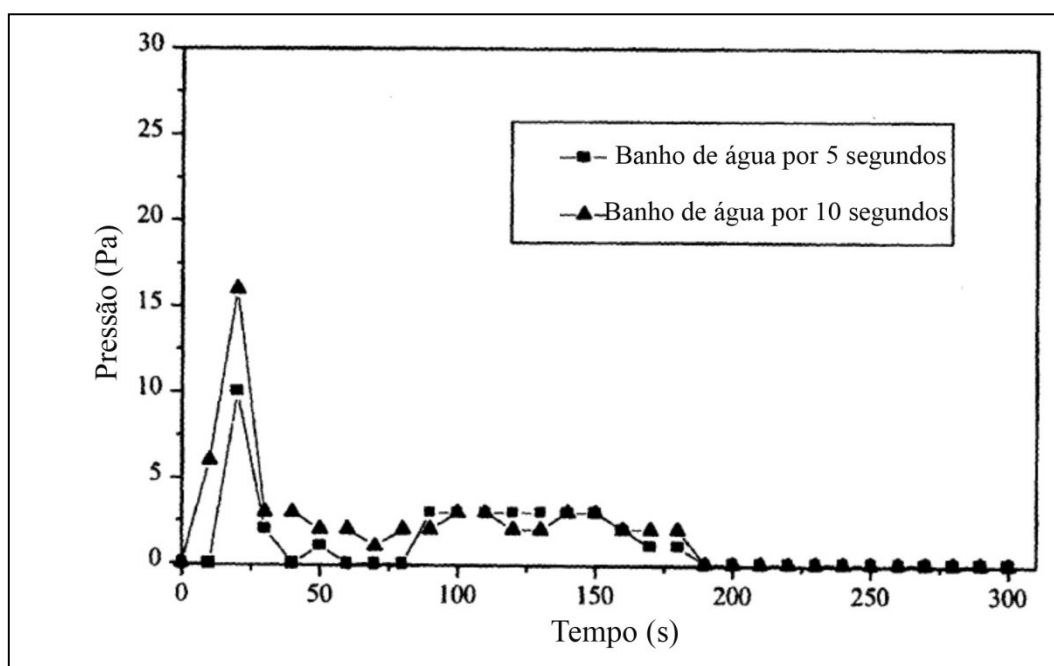


Figura 2.23: Variação da pressão dentro do molde durante o resfriamento em condições diferentes de resfriamento [45].

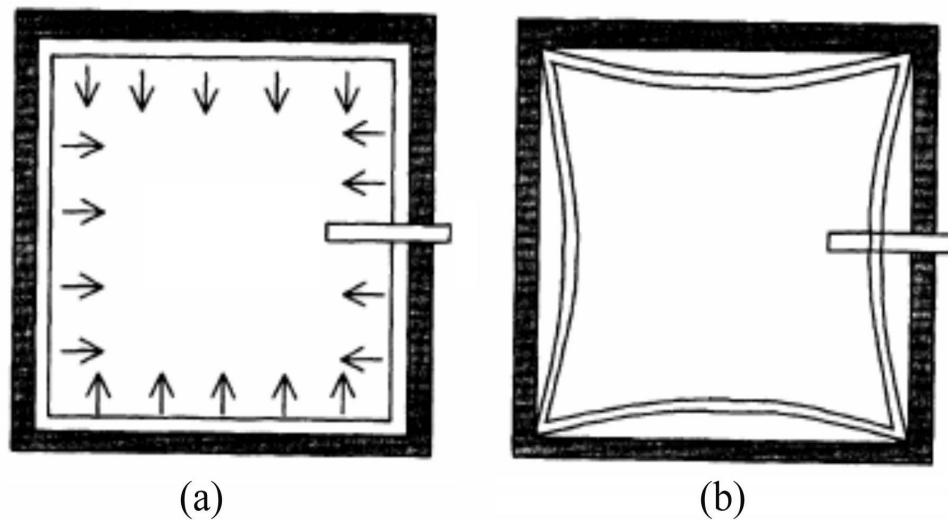


Figura 2.24: a) Queda de pressão durante resfriamento; b) empenamento na peça [45].

Glosamker et al [52, 54] propuseram uma técnica, “hot press”, independente da geometria do molde para avaliar o empenamento para diversos polímeros através de medidas de raio de curvatura na peça. Este equipamento possui características comuns ao processo de rotomoldagem, consiste em uma caixa isolante recobrindo uma chapa metálica (substrato) com temperatura controlada, Figura 2.25. A caixa isolante torna a transferência de calor no experimento unidimensional, pois se dá apenas através da chapa metálica.

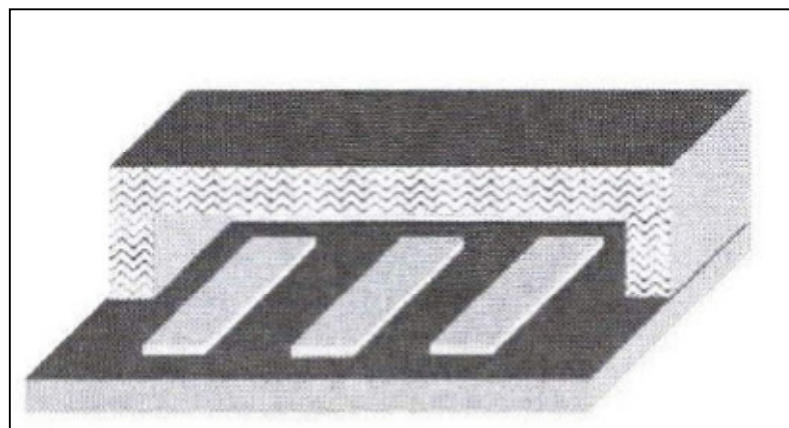


Figura 2.25: Caixa isolante para experimentos “hot press” para análise de empenamento [54].

Glomsaker et al [54] utilizaram neste experimento corpos de provas com dimensões de 100 x 10 x 2,5 mm, confeccionados por moldagem por compressão, com um microtermopar inserido no seu centro geométrico. Os corpos de foram

colocados sobre o substrato já aquecido e permaneciam na caixa por aproximadamente 20 minutos a uma temperatura um pouco acima da temperatura de fusão do material. Após o aquecimento, os corpos de prova eram resfriados em condições controladas e, então, foram feitas medidas da deflexão entre a peça e o substrato, estas medidas servem como parâmetro para comparar o empenamento de peças resfriadas em diferentes condições, Figura 2.26 [52, 54].

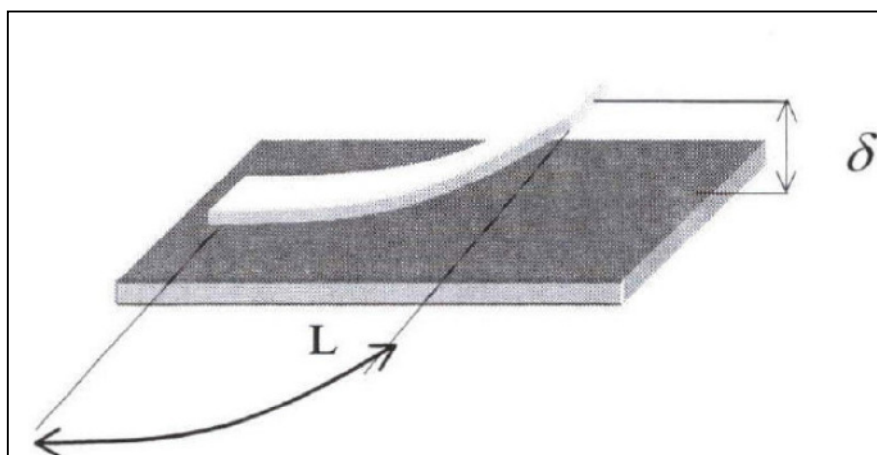


Figura 2.26: Determinação do raio de curvatura [54].

Neste trabalho, Glomsaker et al [54] investigaram o empenamento de peças resfriadas assimetricamente considerando a condição de adesão entre a peça e o substrato e a variação da espessura da peça, Figura 2.27. A partir de dados experimentais e a utilização de um modelo teórico, Equação 2.1. Eles determinaram que para haver o empenamento as tensões desenvolvidas na peça têm que superar a força de adesão entre o polímero e o substrato metálico.

Os dados experimentais obtidos por experimentos de “Hot press” revelam que o aumento da espessura da peça aumenta o nível de empenamento, este fenômeno sofre uma inversão para espessuras maiores que 3 mm onde o nível de empenamento diminui com o aumento da espessura da peça [54].

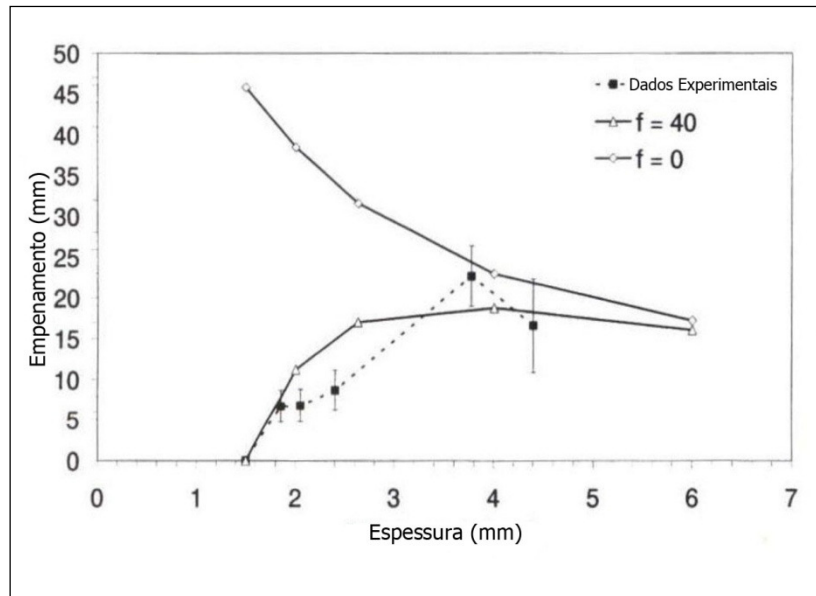


Figura 2.27: Efeito da espessura da amostra no empenamento considerando a adesão entre a amostra e o substrato. Resultados simulados mostrados consideram amostras com e sem a condição de adesão [54].

Para os dados simulados, foram considerados diferentes condições de adesão da peça com o substrato. Quando existe adesão entre a peça e o substrato o aumento da espessura da peça aumenta o empenamento, já quando não existe adesão o aumento da espessura da peça diminui o nível de empenamento [54].

$$\phi = M \left| \frac{M}{RI} \right|. \quad (2.1)$$

Onde

Φ = Força de adesão entre o polímero e o substrato metálico;

M = momento fletor desenvolvido na peça devido à tensão residual;

RI = resistência da peça ao momento fletor;

Em um outro trabalho, Glosamker et al [52], desenvolveram um modelo empírico para previsão do empenamento, obtendo concordância entre os resultados simulados e experimentais. Neste trabalho, utilizando o experimento “hot press”, dados de cinética de cristalização isotérmica obtidos por DSC, eles correlacionaram

o empenamento com dados de cinética de cristalização. O modelo foi obtido por análise de regressão, usando medidas de raio de curvatura como dados de empenamento. As variáveis utilizadas foram a temperatura de cristalização (T_c), temperaturas de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH), tempo de meia cristalização ($t_{1/2}$) e o período do processo de cristalização (Δt).

Glomsaker et al [54] concluíram que a temperatura de cristalização, tempo de meia cristalização e a entalpia de fusão são os parâmetros mais significativos no empenamento.

2.5 Simulação do Processo de Rotomoldagem

O desenvolvimento da simulação computacional vem ganhando cada vez mais espaço, através dela é possível uma melhor compreensão do processo, através de visualização dos resultados, direcionar e diminuir o número de experimentos a serem realizados.

Em um trabalho desenvolvido anteriormente, Gogos et al [55] propuseram um modelo teórico para simulação do processo de rotomoldagem. No desenvolvimento deste trabalho foi considerado desde o estágio inicial do processo de moldagem rotacional até o final da deposição do pó, além dos estágios finais com estudo dos efeitos de encolhimento das peças devido à variação no tempo de ciclo do processo. Quando o plástico dentro do molde resfria do estado fundido ao estado sólido, o volume da peça plástica diminui. Este encolhimento causa separação da peça do molde e é uma característica inerente de todos os plásticos, Figura 2.28. Gogos et al [55] simplificam o problema de encolhimento considerando uma camada de ar com uma espessura fixada entre o molde e a peça plástica. Este modelo considera que o processo de fusão e cristalização acontece em uma temperatura única. Desse modo, os efeitos do encolhimento do polímero na transferência de calor e, conseqüentemente, no tempo de ciclo para o processo de moldagem rotacional puderam então ser preditos [55].

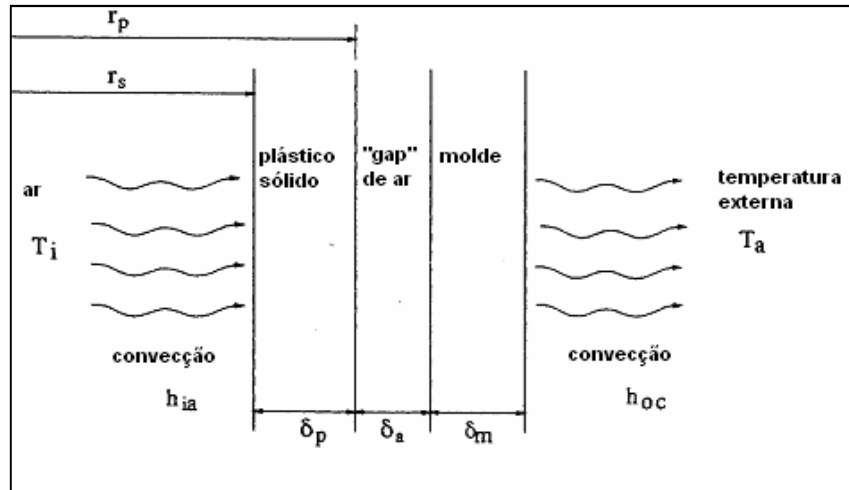


Figura 2.28: Molde, camada de ar, plástico sólido e transferência de calor durante resfriamento na rotomoldagem [55].

Galera [56] e Canova [57,58] realizaram trabalhos de simulação utilizando o modelo proposto por Gogos et al [55] utilizando dados de entalpia de cristalização obtidos por DSC e obtiveram um bom ajuste entre os dados simulados e experimentais mostrando que o efeito da cristalização do polímero retarda o tempo de resfriamento e desmoldagem da peça.

Em trabalhos posteriores, Koppen et al [59] introduziram no modelo numérico o surgimento do gap de ar formado entre a peça e o molde durante o processo de cristalização do polímero na rotomoldagem observando que a formação do gap de ar atrasa significativamente o processo de resfriamento da peça rotomoldada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois grades poliméricos de Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL), MR435UV e RA34U3, fornecidos pela empresa BRASKEM S.A. A Tabela 3.1 mostra as propriedades destes polímeros segundo o fabricante.

Tabela 3.1: Propriedades de diferentes PEBDL, BRASKEM [60].

Propriedades	Método ASTM	UNIDADE	PEBDL MR435UV	PEBDL RA34U3
Índice de fluidez	D 1238	g/10 min	4,0	4,2
Densidade	D 792	g/cm ³	0,934	0,935
Temperatura de fusão	D 3418	°C	129	125
Temperatura Deflexão térmica (0,45 MPa)	D 648	°C	60	56
Temperatura Deflexão térmica (1,80 MPa)	D 648	°C	41	40
Tensão de escoamento	D 638	MPa	21	17
Alongamento no escoamento	D 638	MPa	15	17
Módulo de Flexão	D 790	MPa	720	530
Resistência ao impacto (-40 °C)	ARM	J	35	49

3.2 Métodos

3.2.1 Confeção de molde para rotomoldagem

Para obtenção de dados para análise de empenamento na etapa de resfriamento do processo de rotomoldagem foi confeccionado um molde cúbico com dimensões de 300 x 300 x 300 mm, Figura 3.1. O projeto do molde foi feito de

acordo com o descrito na literatura [11,17,19]. Por ser um trabalho experimental pioneiro na UEPG, o molde foi construído a partir de chapas de aço com 3 milímetros de espessura através de operações de corte e soldagem para minimizar o custo.

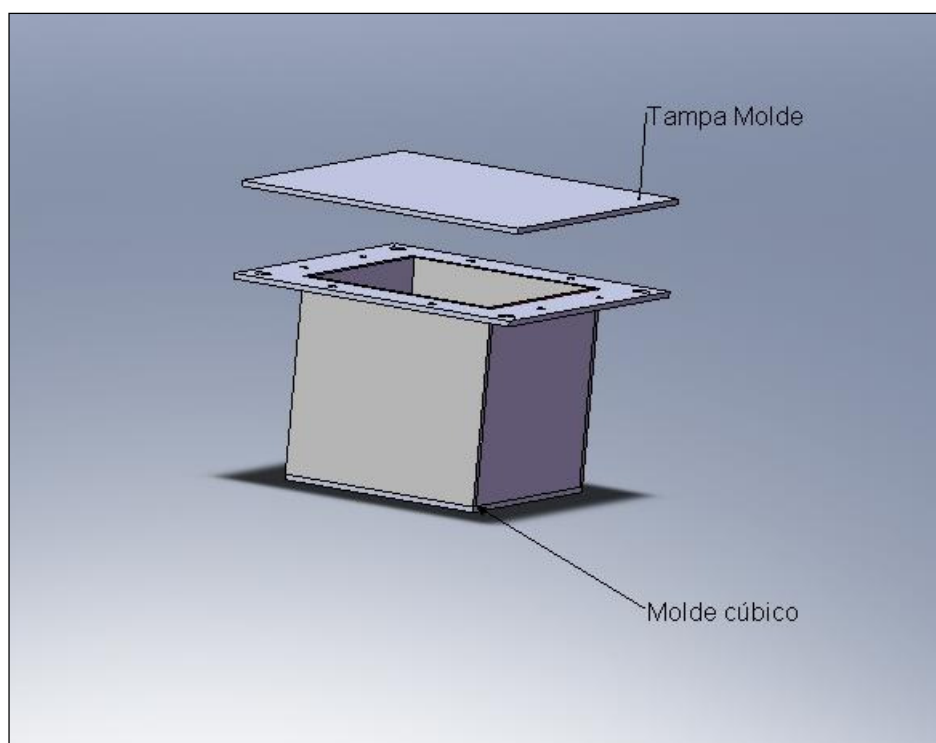


Figura 3.1: Imagem do molde cúbico em 3D.

Ainda, foi construída uma estrutura metálica para suportar e fixar o molde na máquina de rotomoldagem para os experimentos, Figura 3.2. Para o projeto da estrutura foi levada em conta a transferência de calor do forno para as paredes do molde e por isso o molde foi mantido a distâncias mínimas de 100 milímetros da estrutura metálica.



Figura 3.2: Imagem do molde confeccionado para experimentos de rotomoldagem.

Para a maioria dos projetos de moldes comercialmente utilizados é necessário o uso de tubo de saída de ar para saída de gases do interior da peça durante o processo de rotomoldagem a fim de evitar uma pressão excessiva dentro molde que pode danificá-lo e oferecer riscos ao operador. Neste trabalho foi estudada a influência do diâmetro do tubo de saída de ar no empenamento das peças rotomoldadas. Para realização destes experimentos foi confeccionado um tubo com 150 milímetros de comprimento, 18 milímetros de diâmetro externo e 4 milímetros de espessura de parede que foi fixado na tampa do molde. Foram utilizadas duas tampas com furo central de 2 e 5 milímetros para variar o diâmetro do tubo de saída de ar, Figura 3.3.

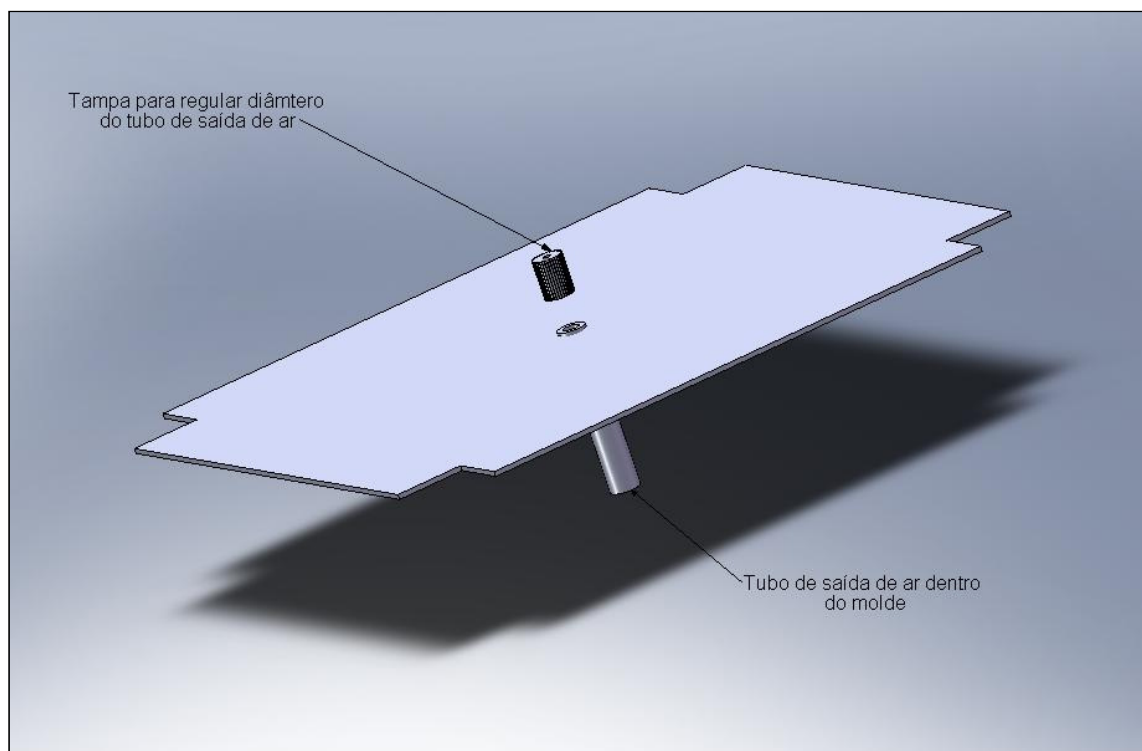


Figura 3.3: Representação esquemática do tubo de saída de ar do molde.

Neste trabalho foram realizadas medidas do perfil de temperatura do ar dentro da peça e do forno durante o processo de rotomoldagem. Essas medidas foram feitas utilizando um dattaloger, modelo Omegaette, e com microtermopares revestidos com fibra de vidro (cromel-alumel com fio de 75 μm de diâmetro). Como o molde é exposto a temperaturas elevadas dentro do forno, aproximadamente 250 $^{\circ}\text{C}$, foi confeccionada uma caixa isolante térmica fixada junto ao molde para abrigar o dattaloger, protegendo-o das elevadas temperaturas do forno, Figura 3.4. A caixa isolante do medidor de temperatura foi fixada junto ao molde para que os fios dos termopares não se emaranhassem durante a rotação biaxial do molde.



Figura 3.4: Caixa para isolamento térmico do medidor de temperatura.

3.2.2 Experimentos de rotomoldagem

Os experimentos de rotomoldagem foram realizados na empresa Rio & MAR LTDA localizada na cidade de Dracena-SP em uma máquina de fabricação própria do tipo Shuttle. De acordo com o mencionado anteriormente [2, 4, 61], foi utilizada uma proporção de rotação entre o braço e suporte do molde 4:1 com velocidade de rotação de 8 e 2 rpm respectivamente. Para determinar o tempo ideal de forno, foram realizados testes medindo a temperatura do ar dentro do molde obtendo-se um valor de 14 minutos de permanência do molde dentro do forno para que o ar dentro do molde atingisse a temperatura de 200 °C [4,9,18-20].

Após a etapa de aquecimento do molde ele era resfriado até a temperatura ambiente e então a peça era desmoldada, Figura 3.5. Para todos os experimentos realizados foi utilizado um agente desmoldante em spray antes de se colocar o material em pó dentro do molde. O material utilizado para os experimentos de rotomoldagem foi o PEBDL RA34U3 da Braskem, micronizado com mesh #35 sem pigmento.



Figura 3.5: Corpo de prova rotomoldado.

Para análise do empenamento foram feitos experimentos utilizando três taxas de resfriamento, dois tubos de saída de ar e também foi variada a quantidade de polímero para obter amostras com espessuras variadas. A Tabela 3.2 ilustra as variações propostas nestes experimentos.

Tabela 3.2: Condições de processamento realizadas para análise de empenamento.

Corpo de Prova	Tipo de resfriamento	Diâmetro do tubo de saída de ar do molde	Quantidade de matéria prima (gramas)
CP01	Convecção ar natural	2 mm	900
CP02	Convecção ar natural	2 mm	1200
CP03	Convecção ar natural	2 mm	1500
CP04	Convecção ar forçado	2 mm	900
CP05	Convecção ar forçado	2 mm	1200
CP06	Convecção ar forçado	2 mm	1500
CP07	Spray de água	2 mm	900
CP08	Spray de água	2 mm	1200
CP09	Spray de água	2 mm	1500
CP10	Convecção ar natural	5 mm	900

Corpo de Prova	Tipo de resfriamento	Diâmetro do tubo de saída de ar do molde	Quantidade de matéria prima (gramas)
CP11	Convecção ar natural	5 mm	1200
CP12	Convecção ar natural	5 mm	1500
CP13	Convecção ar forçado	5 mm	900
CP14	Convecção ar forçado	5 mm	1200
CP15	Convecção ar forçado	5 mm	1500
CP16	Spray de água	5 mm	900
CP17	Spray de água	5 mm	1200
CP18	Spray de água	5 mm	1500

Também foram realizadas medidas do perfil de temperatura do ar dentro do molde e do forno. Nestes testes foi utilizada uma massa de 1200 gramas de PEBDL e o molde foi resfriado por convecção natural em ar a 24 °C. Os termopares foram posicionados com uso de cola de silicone para alta temperatura.

3.2.3 Empenamento de peças rotomoldadas

As medidas de empenamento das peças moldadas foram realizadas utilizando um gabarito de madeira com furos posicionados a cada centímetro da régua, Figura 3.6. Os furos deste gabarito foram feitos com o mesmo diâmetro da haste de profundidade de um paquímetro 150 milímetros, marca Mitutoyo, para não haver variação de medida em cada posição. Através destes furos e com uso do paquímetro foi levantado o perfil de empenamento na face. Para todas as amostras, o perfil de empenamento foi medido na face oposta ao furo do tubo de saída de ar.



Figura 3.6: Imagem do gabarito de medida do perfil de empenamento das peças rotomoldadas.

3.2.4 Experimentos de Hot Press

Neste trabalho foi estudado o empenamento de amostras de PEBDL utilizando o método proposto por Glomsaker et al [52,54] através de experimentos de Hot Press descrito no item 2.4. Foram feitas análises comparativas entre dois tipos de PEBDL, MR435UV e RA34U3.

Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 100 x 10 milímetros com diferentes espessuras, 2, 3 e 4 milímetros, através da técnica de moldagem por compressão utilizando 3 moldes em aço inox com espessuras de variando de 2 a 4 milímetros. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizado material na forma de pellets, prensados a quente à 180 C e força de prensagem de 4 toneladas.

Para realização do experimento de Hot Press foi projetada e confeccionada uma caixa isolante térmica, composta por madeira e feltro, para reproduzir a condição de resfriamento assimétrico do processo de rotomoldagem, Figura 3.7. No topo da caixa foi colocado um vidro para visualização das amostras durante o experimento. A parte inferior da caixa era composta por uma chapa de aço inox de 2 milímetros onde eram colocadas as amostras para realização dos experimentos.



Figura 3.7: Molde utilizado nos experimentos de Hot Press

Para realização destes experimentos, a caixa com a amostra era colocada sobre uma placa aquecida a 165 °C onde permanecia por 8 minutos ou até que ocorresse a sua fusão total sem que o corpo de prova sofresse alteração em sua geometria. Depois deste aquecimento a caixa era retirada da placa aquecida e resfriada em condições de convecção natural ou com circulação de ar forçada, utilizando-se um ventilador. A Tabela 3.3 ilustra os experimentos de Hot Press realizados, sendo que para todas as condições os experimentos que foram realizados em triplicata.

Tabela 3.3: Condições utilizadas nos experimentos de Hot Press.

Corpo de Prova	Material	Espessura	Resfriamento
HP 01 A2 M	MR435UV	2 mm	Convecção Natural
HP 02 A3 M	MR435UV	3 mm	Convecção Natural
HP 03 A4 M	MR435UV	4 mm	Convecção Natural
HP 04 V2 M	MR435UV	2 mm	Convecção forçada
Corpo de Prova	Material	Espessura	Resfriamento
HP 05 V3 M	MR435UV	3 mm	Convecção forçada
HP 06 V4 M	MR435UV	4 mm	Convecção forçada
HP 07 A2 R	RA34U3	2 mm	Convecção Natural
HP 08 A3 R	RA34U3	3 mm	Convecção Natural
HP 09 A4 R	RA34U3	4 mm	Convecção Natural
HP 10 V2 R	RA34U3	2 mm	Convecção forçada
HP 11 V3 R	RA34U3	3 mm	Convecção forçada
HP 12 V4 R	RA34U3	4 mm	Convecção forçada

Para avaliar o empenamento das amostras submetidas ao Hot Press, foi medida a distância entre a ponta do corpo de prova empenado e a superfície onde ele estava apoiado [52,54].

3.2.5 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

Para aprofundar a análise das amostras rotomoldadas foram realizados experimentos de microscopia óptica de luz polarizada para averiguar a influência de variáveis de processo na microestrutura do polímero ao longo da espessura da peça moldada.

Os corpos de prova foram extraídos da região central da mesma face onde foram feitas as medidas de empenamento, como descrito no item 3.2.3. Estas amostras foram cortadas em um Micrótomo, modelo Leica RM2025, em espessuras de aproximadamente 60 μm para que pudessem ser analisadas no microscópio com luz polarizada. A espessura do corte destas amostras e o ajuste do microscópio para obter as imagens foram feitos de acordo com descrito no item 2.1.5.

Nestes experimentos foi analisada a microestrutura do PEBDL e como ela varia de acordo com a posição ao longo da espessura devido às condições de processamento. Para isso foram feitas micrografias em várias posições ao longo da espessura da peça moldada. Foram analisadas por MOLP as amostras rotomoldadas CP03, CP06 e CP09.

3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Como mencionado anteriormente, o processo de cristalização afeta o tempo necessário para o resfriamento da peça na rotomoldagem e está diretamente associado ao fenômeno de empenamento. No presente trabalho, os experimentos para obtenção de dados de cristalização não isotérmica foram realizados em DSC a diversas taxas de resfriamento (2, 5, 10, 20, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Para tanto, foi utilizado um DSC Shimadzu 60 com auxílio de resfriamento com nitrogênio líquido. Seguindo o procedimento sugerido por Isayev [62], os experimentos nas diversas taxas de resfriamento foram realizados com uma mesma amostra de polímero para aumentar a reprodutibilidade nas condições de transferência de calor entre a panelinha de alumínio e o forno do DSC. Nestes experimentos, foram utilizadas massas de

aproximadamente 5 mg do PEBDL RA34U3 pó micronizado, tendo sido utilizada atmosfera de nitrogênio durante todo o experimento, com vazão de 50 ml/min. Utilizando taxas de aquecimento de 10 °C/min. Para tanto, massas de aproximadamente 5 miligramas do pó micronizado foram utilizadas.

Para caracterização do empenamento foram realizados experimentos de DSC para determinar o grau de cristalinidade das amostras ao longo da espessura através da comparação do valor da entalpia de fusão obtido, as amostras analisadas foram CP03, CP06, CP09. Nos corpos de prova rotomoldados foram extraídas amostras da região central da face onde foram feitas medidas de empenamento, como descrito no item 3.2.3 e 3.2.4.

A partir destas amostras retirou-se uma camada de 1 milímetro de cada lado, assim foi possível determinar o grau de cristalinidade na parte externa (E) em contato com a superfície de resfriamento e na parte interna (I) onde o resfriamento é mais lento. A porcentagem de fase cristalina para cada amostra foi calculada a partir da Equação 3.1 a partir de dados de entalpia de fusão obtidos nos DSC, $\Delta H_{\text{fusão}}$, e entalpia de fusão no equilíbrio, $\Delta H_{\text{fusão}}^0$, obtido na literatura [63].

$$\%C = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{\text{fusão}}^0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

3.2.7 Raios-X

Para explorar um pouco mais a relação das condições de processamento com a morfologia do polímero rotomoldado foi realizada a análise de raios-X nas amostras para identificar as fases presentes. Foram analisados tanto o lado interno quanto lado externo das amostras CP 03, CP06 e CP09.

A difração de raios X foi realizada no equipamento modelo XRD-6000, da Shimadzu. Usou-se radiação de CuK_α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) e varredura de 1 °/min em modo contínuo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise do empenamento de peças rotomoldadas

O empenamento de peças rotomoldadas está diretamente relacionado ao momento de inércia da peça que depende da resistência mecânica do polímero moldado e sua espessura, da taxa de resfriamento e do perfil de pressão desenvolvido dentro do molde durante o processo. Estes fatores citados não afetam o empenamento de maneira isolada e sim como um todo [44-54].

No processo de rotomoldagem o empenamento ocorre devido ao desenvolvimento de tensões de diferentes magnitudes ao longo da espessura da peça provocando a deformação da peça, empenamento [44, 49]. Assim, o aumento da espessura ou massa aumenta a rigidez da peça e conseqüentemente a torna menos susceptível ao empenamento [52-54].

O resfriamento da peça durante o processo de rotomoldagem é assimétrico, assim existe um gradiente de temperatura através da espessura da peça devido ao fato de o polímero ser um mal condutor de calor, este gradiente de temperatura induz tensões trativas e compressivas na peça gerando um momento fletor que provoca a deformação da peça [50, 51]. A magnitude do momento fletor desenvolvido na peça está diretamente ligada à taxa de resfriamento, quanto mais brusco ela for maior será o momento fletor desenvolvido.

O diâmetro do tubo de saída de ar tem um efeito significativo no empenamento das peças moldadas. Durante o aquecimento no processo de rotomoldagem, o ar dentro da peça se expande gerando um aumento de pressão, quando o molde é resfriado a massa de ar dentro do molde se contrai gerando uma transferência de ar de dentro da peça para o ambiente externo, assim quanto menor o diâmetro para saída de ar maior será o perfil de pressão negativo desenvolvido no interior da peça gerando um efeito de sucção nas paredes da peça moldada. Este efeito de sucção age de maneira negativa no empenamento da peça aumentando os níveis de empenamento desenvolvidos na peça durante seu processamento [45].

Assim, é necessário fazer uma análise individual de cada fator e verificar a contribuição dos mesmos no empenamento das peças rotomoldadas de acordo com as diferentes condições de processamento.

4.1.1 Efeito da espessura da peça

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram o perfil de empenamento das peças moldadas com diferentes taxas de resfriamento e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 2 milímetros.

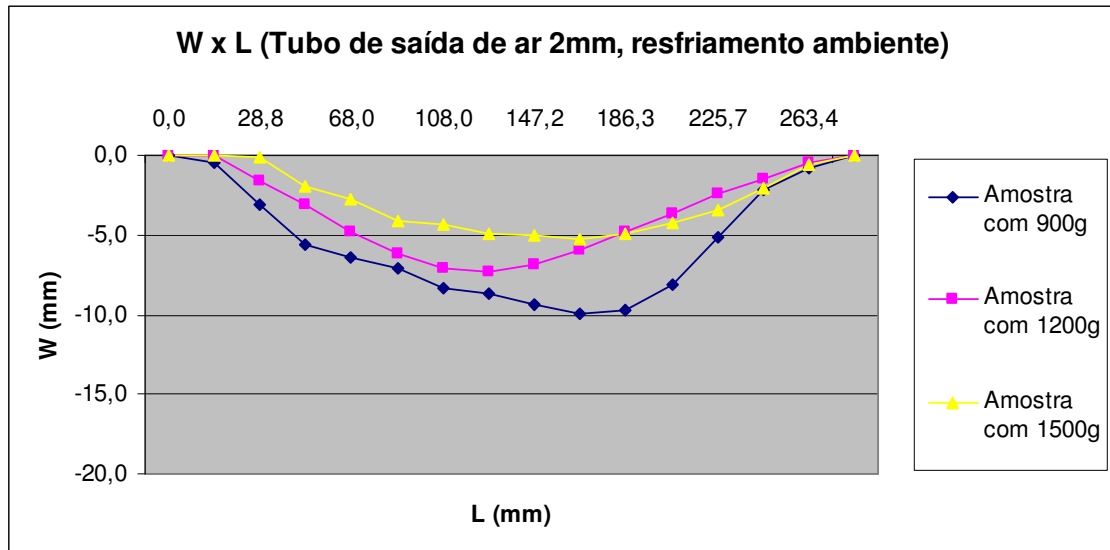


Figura 4.1: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 2 mm e resfriamento com convecção de ar natural.

A Figura 4.1 mostra que para peças com resfriamento com convecção natural, o aumento na espessura da peça diminui o nível de empenamento. Portanto, a deflexão máxima para peças mais espessas é menor do que em peças mais finas. Observa-se uma clara definição deste comportamento.

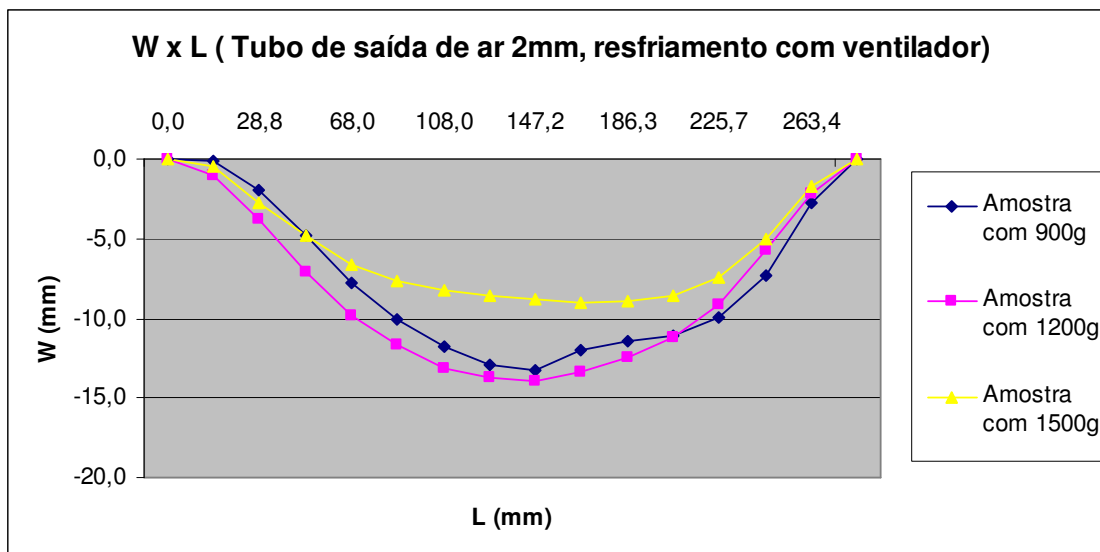


Figura 4.2: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 2 mm e resfriamento com convecção de ar forçada.

Para taxas de resfriamento mais elevadas, convecção forçada de ar, Figura 4.2, observa-se o mesmo comportamento mostrado por peças resfriadas por convecção natural. Quanto maior a espessura da peça menor é o nível de empenamento. Uma comparação entre as Figuras 4.1 e 4.2 mostra que os perfis de empenamento das amostras mais finas, com 900 e 1200 gramas, respectivamente, apresentam níveis de empenamento muito semelhantes.

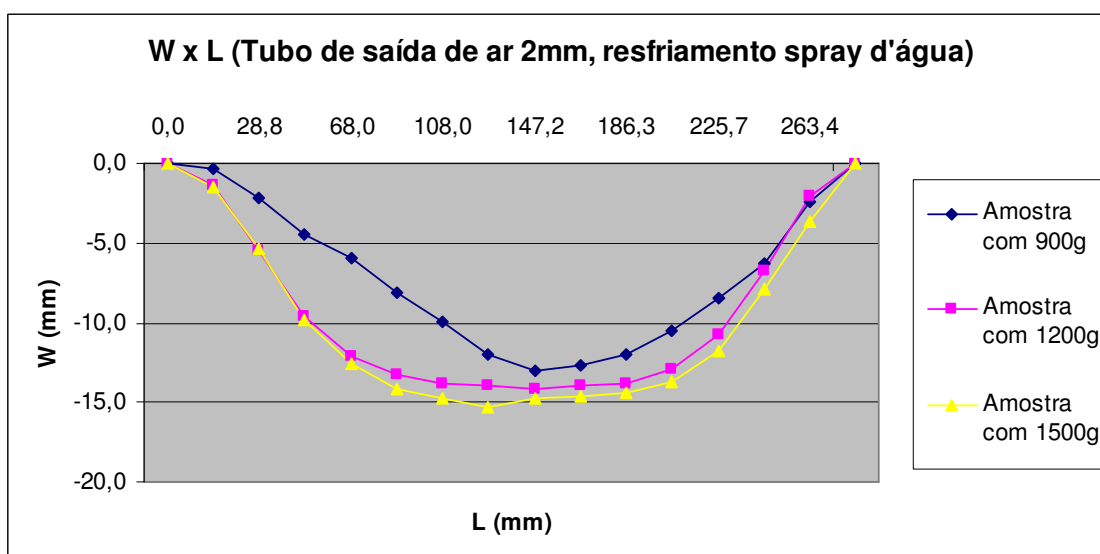


Figura 4.3: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 2mm e resfriamento com spray de água.

Mantendo o diâmetro do tubo constante (2 milímetros) e aumentando ainda mais a taxa de resfriamento, uso de spray de água, observa-se uma inversão do efeito da espessura da peça no empenamento das peças moldadas. Amostras mais espessas apresentam níveis de empenamento ligeiramente superiores do que as peças de menor espessura.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram o efeito da espessura da peça no empenamento de peças moldadas em diferentes taxas de resfriamento e com diâmetro de tubo de saída de ar de 5 milímetros.

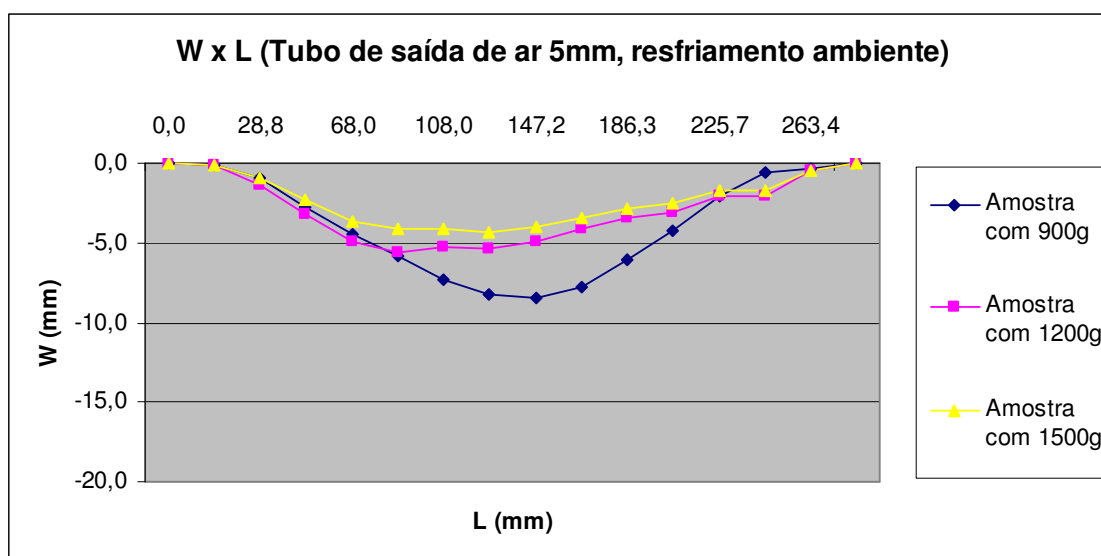


Figura 4.4: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 5 mm e resfriamento com convecção de ar natural.

Através da Figura 4.4 é possível observar que quanto mais espessa a amostra menor é o nível de empenamento. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para peças moldadas com mesma taxa de resfriamento, mas com diâmetro de tubo de saída de ar do molde menor, Figura 4.1.

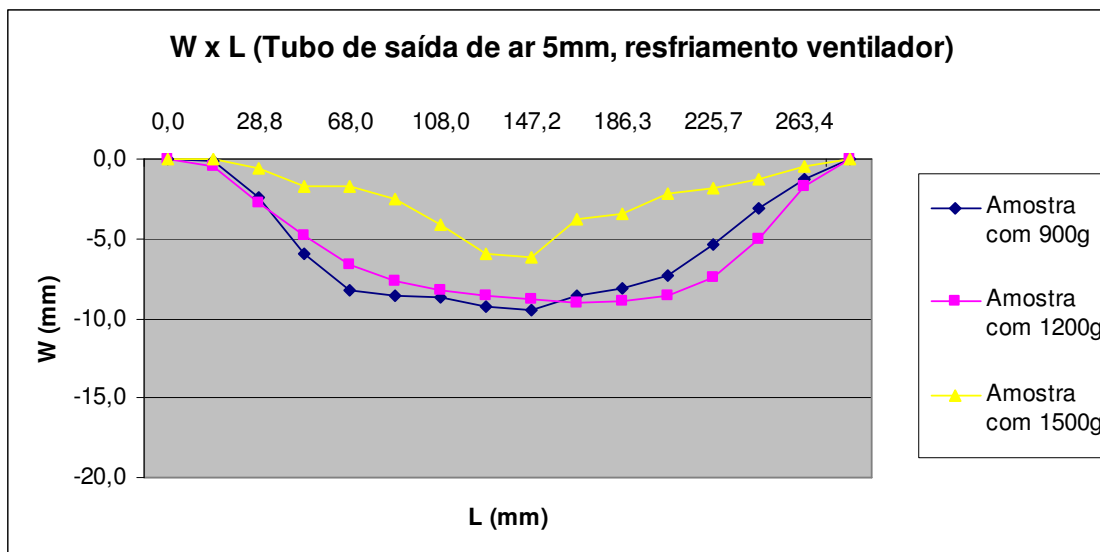


Figura 4.5: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 5 mm e resfriamento com convecção e ar forçada.

Através da Figura 4.5 é possível observar um comportamento similar ao mostrado por peças moldadas na mesma condição de resfriamento, com uso de ventilador, mas com diâmetro de tubo de saída de ar menor, Figura 4.2. A peça moldada de maior espessura apresenta nível de empenamento menor, enquanto as peças mais finas, com 900 e 1200 gramas, apresentam perfis empenamento bem parecidos.

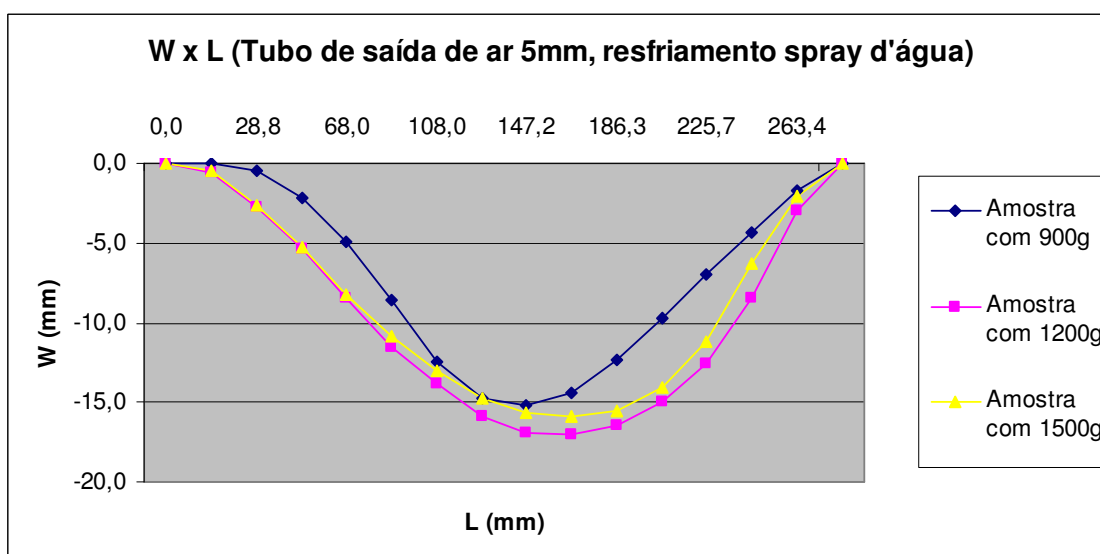


Figura 4.6: Perfil de empenamento de peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 5 mm e resfriamento com spray de água.

Na Figura 4.6 é observada uma mudança no comportamento das amostras com relação à espessura. A peça de menor espessura apresentou menores níveis de empenamento do que as peças com espessuras maiores, semelhantes ao observado na Figura 4.3. Resultados experimentais relatados na literatura mostram que o aumento da espessura da peça moldada pode tanto aumentar quanto diminuir o nível de empenamento desenvolvido na peça, dependendo das condições de processamento [15, 52-54].

Também é importante ressaltar nas Figuras 4.3 e 4.6 que os perfis de empenamento das peças moldadas com diferentes espessuras possuem valores muito próximos. Nestes casos o resfriamento foi feito por spray de água e, assim, a alta taxa de resfriamento se mostra um fator crítico no empenamento, sobrepondo o efeito da espessura ou massa da peça no perfil de empenamento.

Através das Figuras 4.1 a 4.6 é possível observar que o aumento da espessura da peça diminui o nível de empenamento. Este comportamento era esperado, pois, de acordo com a Equação 2.1, o aumento da espessura da peça aumenta seu momento de inércia e, conseqüentemente, as torna mais rígidas, aumentando sua resistência ao empenamento. Este efeito não foi observado claramente nos experimentos onde o resfriamento foi feito com uso de spray de água. Neste caso, para taxas de resfriamento elevadas, o efeito do aumento do momento de inércia da peça é superado pelos elevados níveis de gradiente de tensão desenvolvidos na peça devido ao resfriamento brusco. Com aumento da taxa de resfriamento ocorre um aumento do gradiente de temperatura ao longo da espessura da peça, aumentando o momento fletor desenvolvido e, conseqüentemente, o empenamento das peças moldadas [50, 51, 55].

4.1.2 Efeito da taxa de resfriamento no empenamento de peças rotomoldadas

A análise do efeito da taxa de resfriamento foi feita comparando amostras com mesma massa e com o mesmo diâmetro do tubo de saída de ar do molde.

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram o comportamento de peças moldadas com diferentes taxas de resfriamento e diferentes espessuras, mantendo-se constante o diâmetro do tubo de saída de ar (2 milímetros).

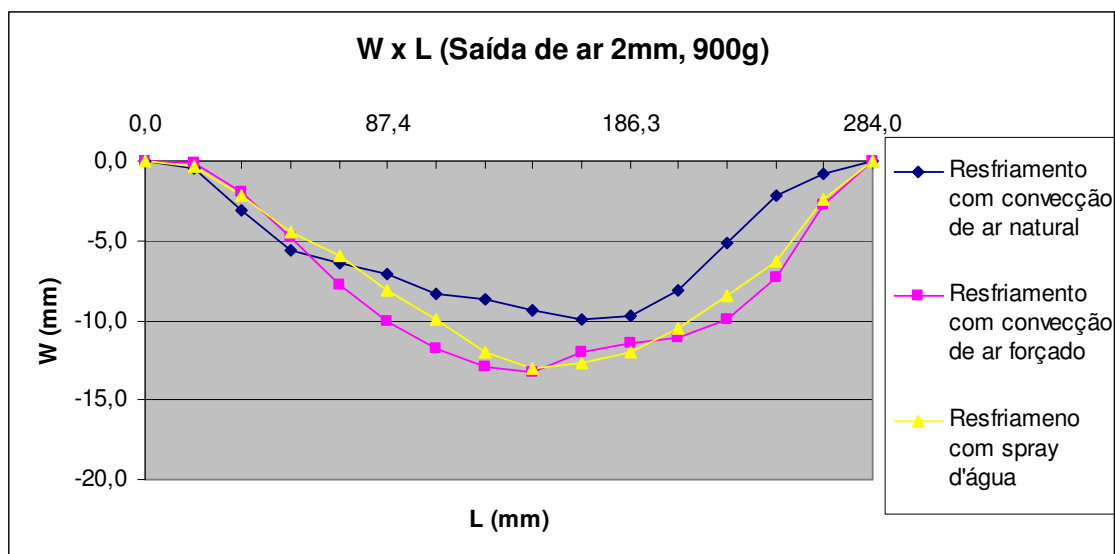


Figura 4.7: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 900 gramas de PELBD e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 2 milímetros.

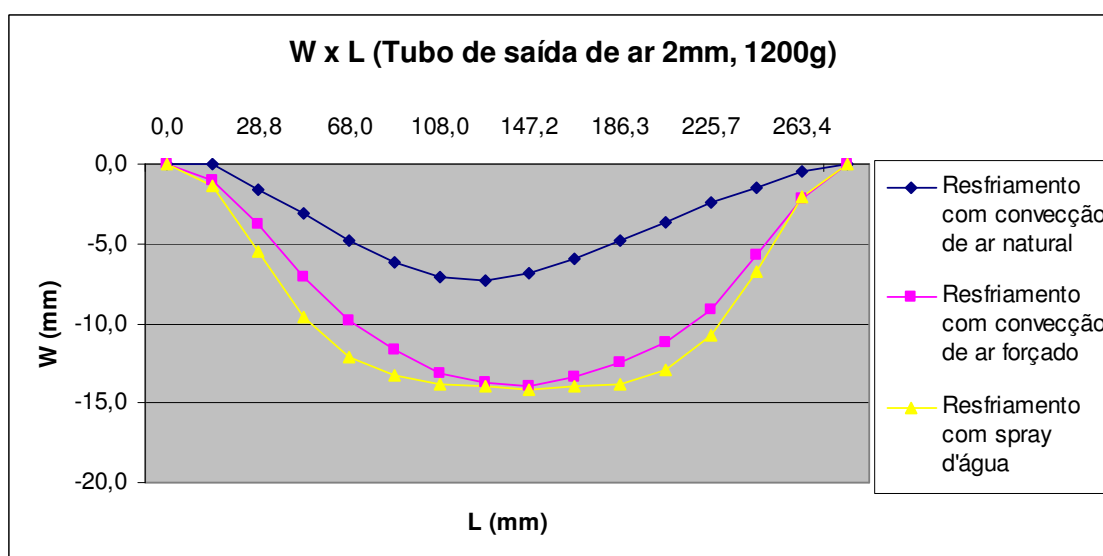


Figura 4.8: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 1200 gramas de PEBDL e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 2 milímetros.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram que o aumento da taxa de resfriamento aumenta o nível do empenamento das peças moldadas. Entretanto, amostras com resfriamento forçado (convecção por ar forçado ou spray de água) apresentam níveis de empenamento parecidos, isto porque peças de menor espessura, 900 e 1200 gramas, possuem uma menor resistência ao empenamento. Assim para peças

de menor espessura as taxas de resfriamento mais elevadas afetam significativamente o nível de empenamento.

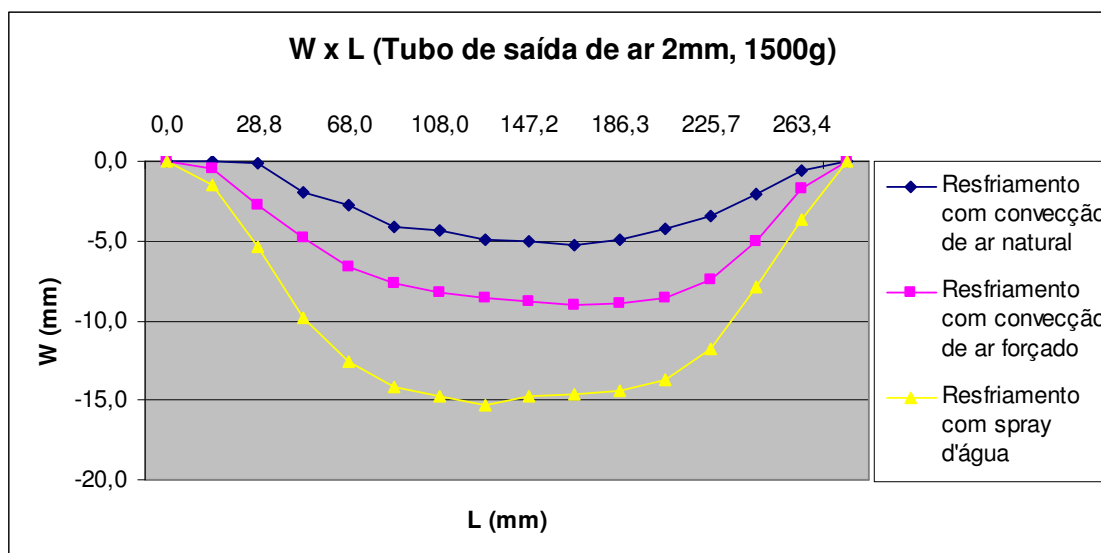


Figura 4.9: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 1500 gramas de PEBDL e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 2 milímetros.

Para peças de maior espessura, Figura 4.9, o aumento da taxa de resfriamento também aumenta o nível de empenamento da peça moldada. Diferentemente dos resultados mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, o nível de empenamento das peças moldadas aumenta gradativamente com taxa de resfriamento. Peças com maior espessura possuem uma maior resistência ao empenamento e são menos susceptíveis ao empenamento do que peças de menor espessura. Assim, o nível de empenamento destas peças aumenta gradativamente com a taxa de resfriamento.

Os perfis de empenamento de peças moldadas com diferentes taxas de resfriamento e com diâmetro de tubo de saída de ar de 5 milímetros estão demonstrados nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Para estas amostras o aumento da taxa de resfriamento também aumenta o nível de empenamento das peças moldadas.

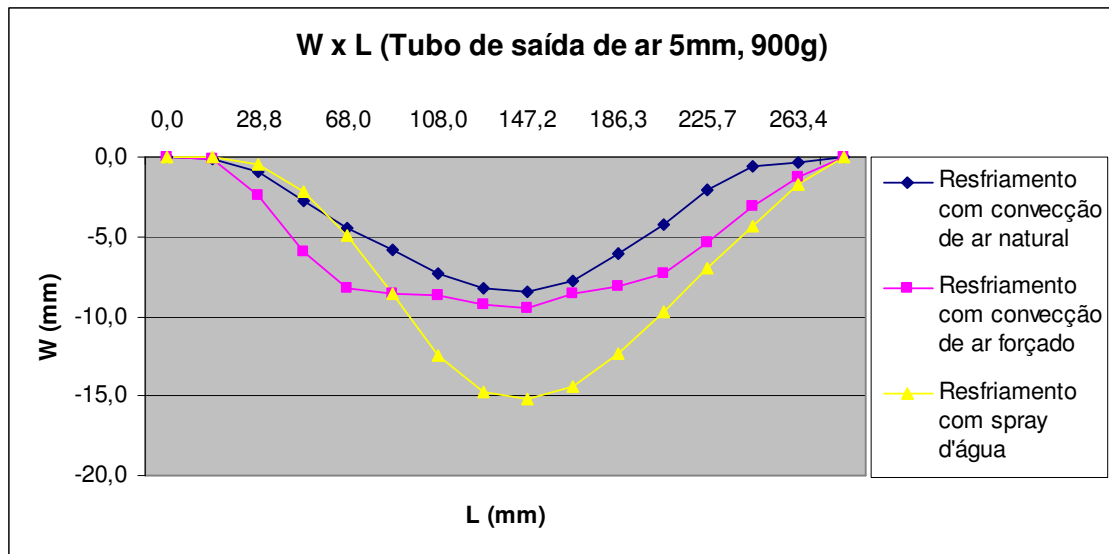


Figura 4.10: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 900 gramas de PEBDL e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 5 milímetros.

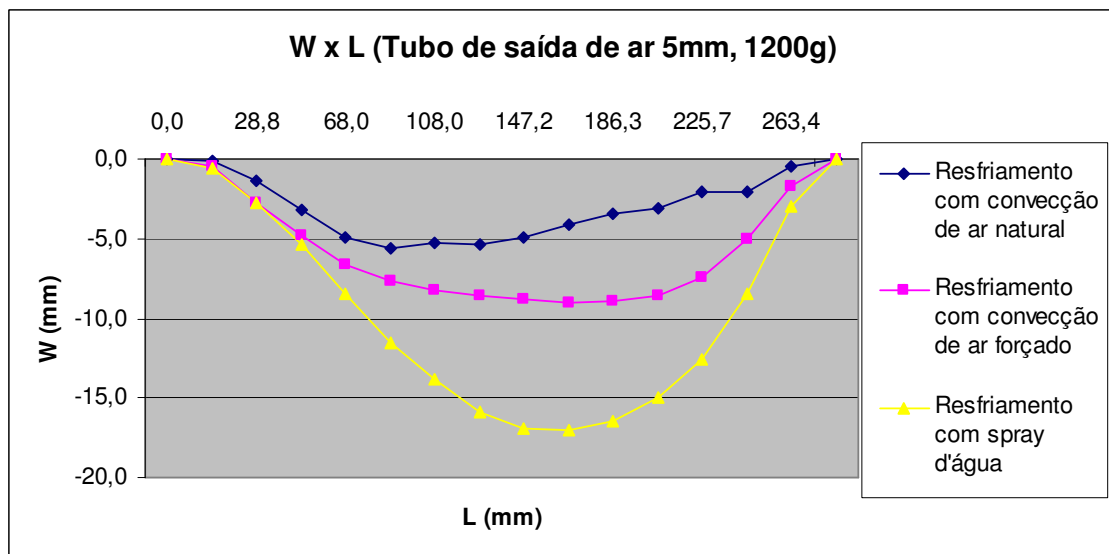


Figura 4.11: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 1200 gramas de PEBDL e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 5 milímetros.

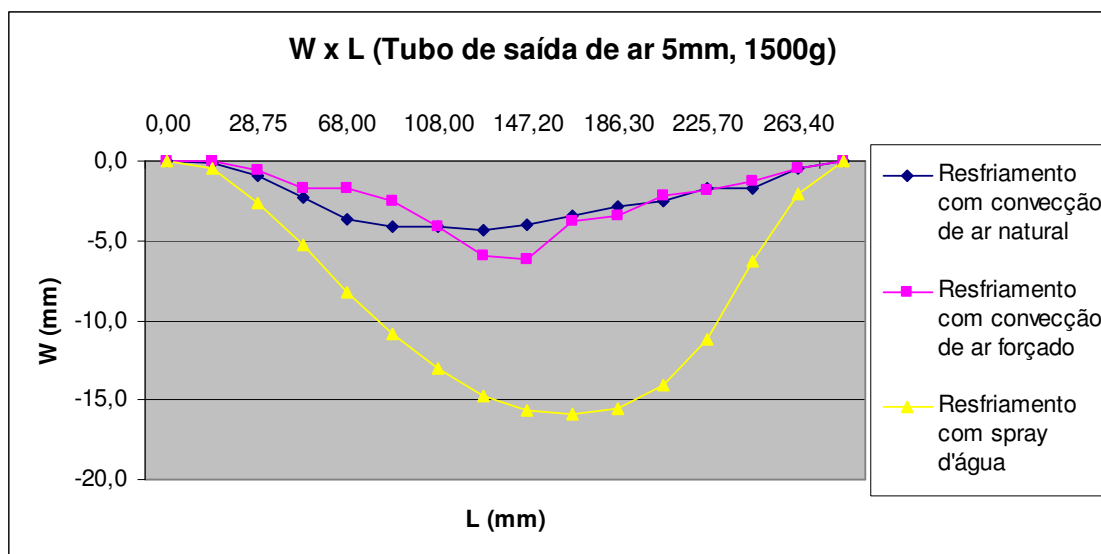


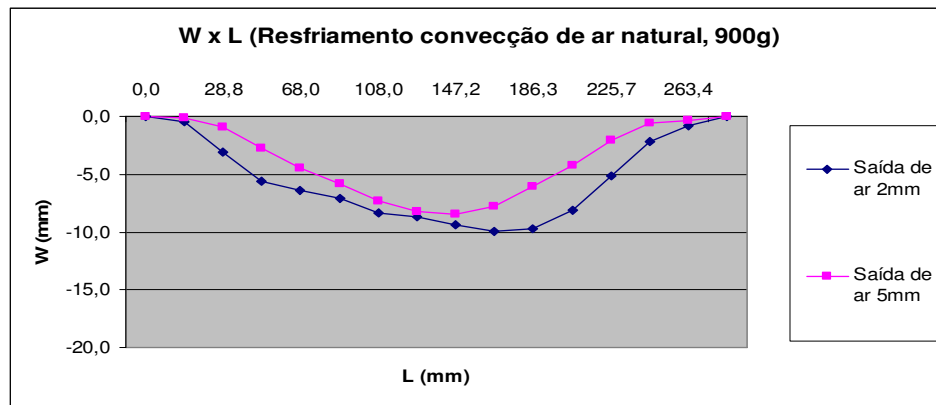
Figura 4.12: Efeito da taxa de resfriamento de peças moldadas com 1500 gramas de PEBDL e com diâmetro de tubo de saída de ar do molde de 5 milímetros.

Estes resultados estão de acordo com demonstrado nas amostras moldadas com diâmetro de tubo de saída de ar de 2 milímetros, Figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Para as amostras moldadas com 1500 gramas e com diâmetro do tubo de saída de ar de 5 milímetros observa-se que para taxas de resfriamento mais suaves, à temperatura ambiente ou com ventilador, o nível de empenamento são parecidos. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de que as peças de maior espessura possuem uma maior resistência ao empenamento. Também porque nestes experimentos foi utilizado um tubo de saída de ar de maior diâmetro, que diminui significativamente o perfil de pressão desenvolvido dentro do molde durante o processamento, diminuindo assim o empenamento, como será discutido no item 4.1.3.

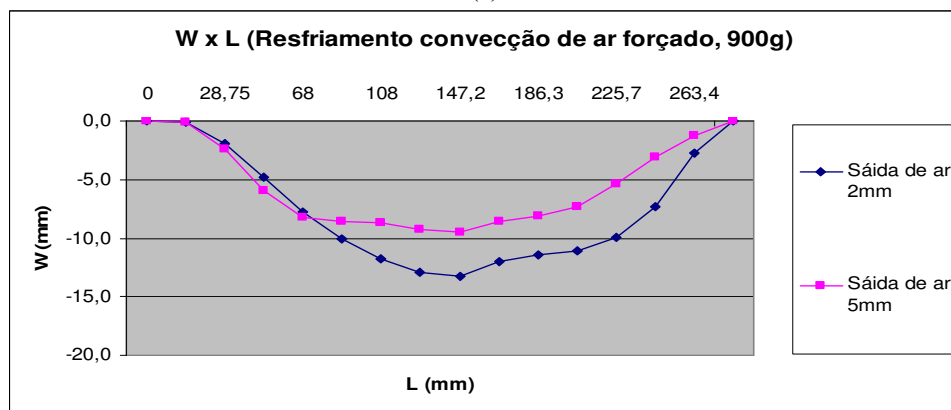
4.1.3 Efeito do diâmetro do tubo de saída de ar no empenamento de peças rotomoldadas

A análise do efeito do diâmetro do tubo de saída de ar foi realizada comparando-se amostras com mesma massa e resfriadas com as mesmas condições.

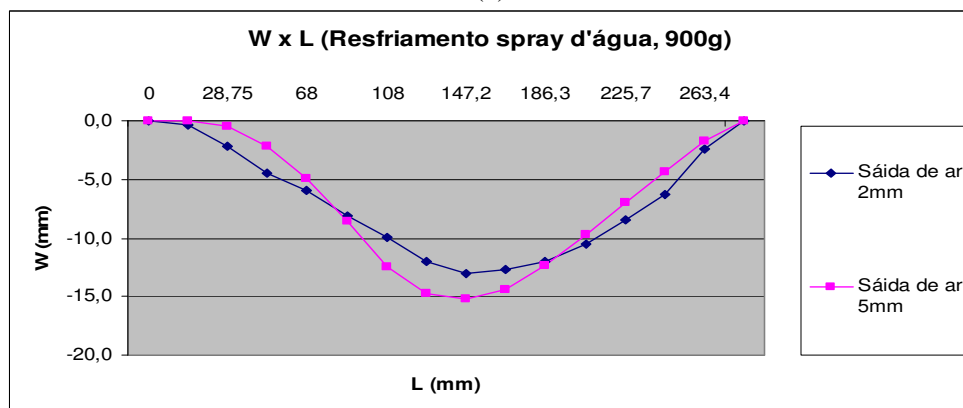
As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram o perfil de empenamento desenvolvido em peças moldadas com diferentes espessuras, taxas de resfriamento e diâmetros de tubo de saída de ar.



(a)

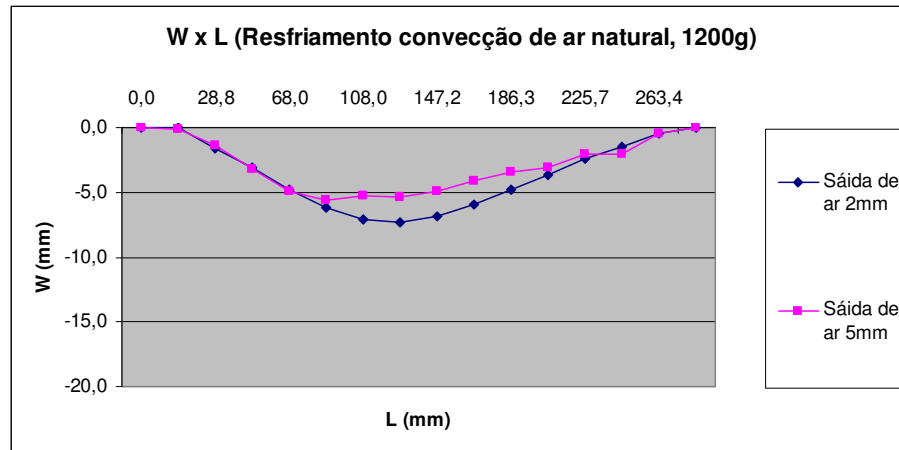


(b)

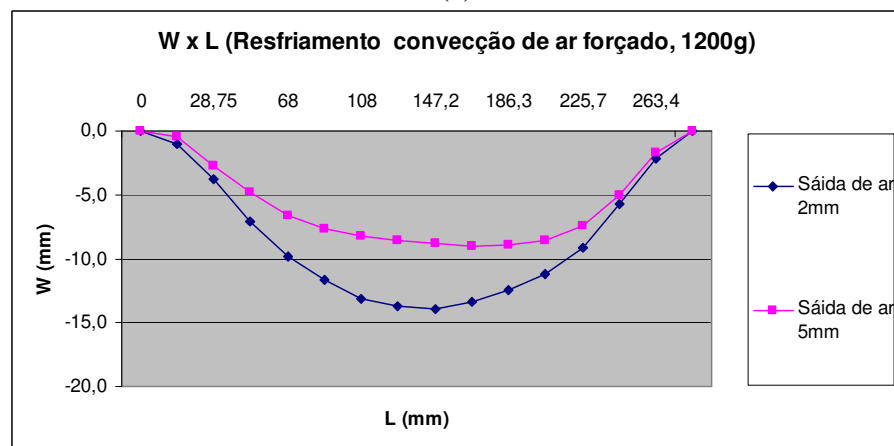


(c)

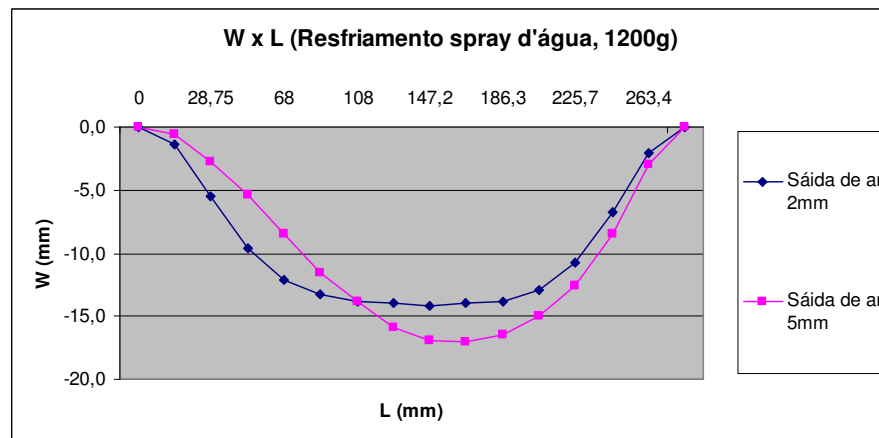
Figura 4.13: Perfil de empenamento de peças moldadas com 900 gramas e diâmetros de tubo de saída de ar de 2 e 5mm. (a) resfriamento ambiente. (b) resfriamento com ventilador. (c) resfriamento com spray de água.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Perfil de empenamento de peças moldadas com 1200 gramas e diâmetros de tubo de saída de ar de 2 e 5mm. (a) resfriamento ambiente. (b) resfriamento com ventilador. (c) resfriamento com spray de água.

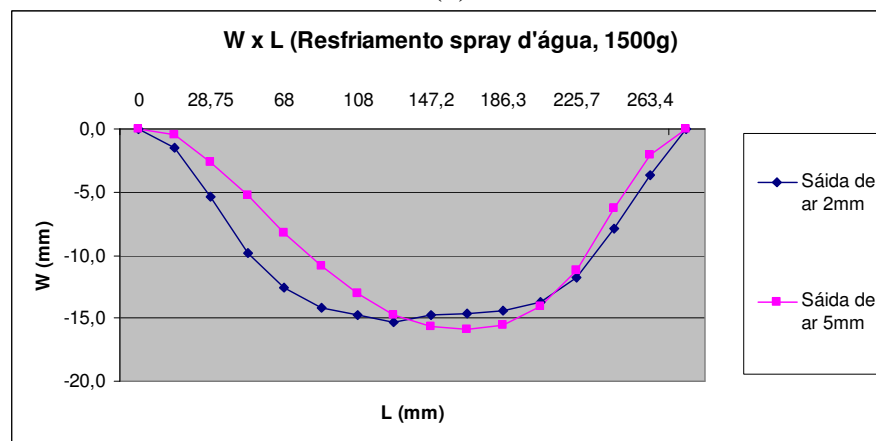
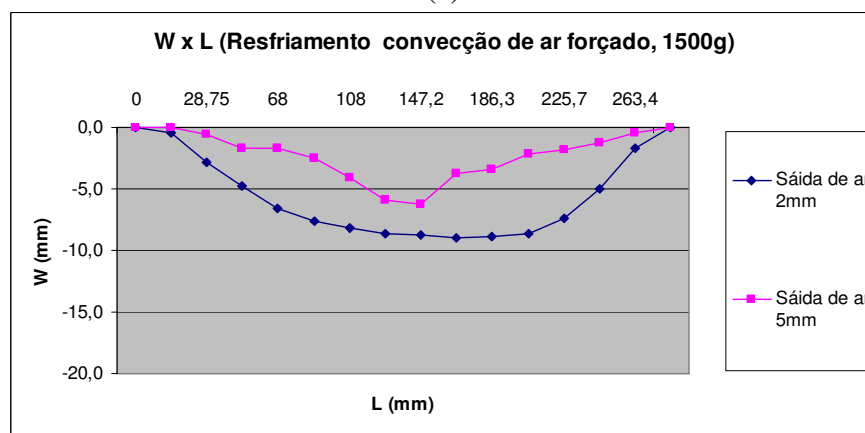
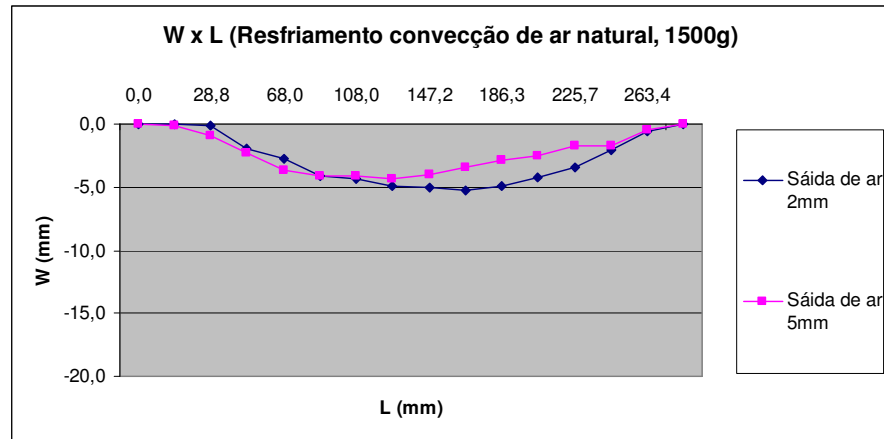


Figura 4.15: Perfil de empenamento de peças moldadas com 1500 gramas e diâmetros de tubo de saída de ar de 2 e 5mm. (a) resfriamento ambiente. (b) resfriamento com ventilador. (c) resfriamento com spray de água.

Através dos gráficos de perfil de empenamento nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 é possível observar que, para resfriamentos com convecção de ar natural e forçado,

o aumento do diâmetro do tubo de saída de ar diminui o nível de empenamento das peças rotomoldadas independentemente da espessura da peça.

A diferença entre o empenamento das peças com diferentes diâmetros de tubo de saída de ar é menos pronunciada nas peças submetidas ao resfriamento com convecção de ar natural do que nas peças resfriadas por convecção forçada. Para taxas de resfriamento muito lentas existe tempo suficiente para equilibrar o perfil de pressão dentro da peça, assim este nível de pressão é pequeno e não se observa uma grande diferença no nível de empenamento das peças moldadas com diferentes diâmetros de tubos de saída de ar.

Este efeito do diâmetro do tubo de saída de ar não é observado nas Figuras 4.13 c, 4.14 c e 4.15 c, onde o resfriamento é feito com uso de spray de água. Estas peças moldadas com diferentes diâmetros de tubo de saída de ar do molde apresentaram níveis de empenamento parecidos. Para taxas de resfriamento mais bruscas o gradiente de tensão desenvolvido através da espessura da peça deve atingir um nível crítico que supera o efeito do tamanho do tubo de saída de ar no empenamento das peças rotomoldadas.

Nas amostras com resfriamento intermediário, convecção de ar forçada, observa-se diferenças expressivas nos níveis de empenamento para amostras moldadas com diferentes tubos de saída de ar, pois o efeito do gradiente de temperatura ainda não é tão expressivo para superar o efeito da pressão negativa e o resfriamento é rápido o suficiente para que existam níveis de pressão negativos significativos entre as amostras moldadas com diferentes diâmetros de tubos de saída de ar.

4.1.4 Análise conjunta dos efeitos de espessura da peça, taxa de resfriamento e diâmetro do tubo de saída de ar do molde no empenamento de peças rotomoldadas.

Quando se analisa o efeito da espessura da peça isoladamente sem considerar o efeito da taxa de resfriamento tem-se que quanto maior a espessura menor é o nível de empenamento desenvolvido na peça rotomoldada, pois maior é o momento de inércia da seção da peça. Entretanto, quando do ponto de vista do efeito da taxa de resfriamento, há uma tendência inversa, pois quando se aumenta a espessura, ocorre um aumento no gradiente de temperatura, gerando uma tendência de aumento de empenamento. Assim, há uma competição e o efeito total

é a soma dos efeitos individuais, podendo surgir tendências diferentes dependendo de qual efeito é o mais significativo (prevalece).

Assim quando se aumenta a espessura da peça existe um aumento de sua rigidez, tornando-a mais resistente ao empenamento. Por outro lado o aumento da espessura da peça aumenta o gradiente de temperatura através da espessura da peça e aumenta o valor do momento fletor desenvolvido na peça. Desta maneira, quando se aumenta a espessura da peça existe uma competição entre estes dois fenômenos descritos.

Nas Figuras 4.1 e 4.4 onde a taxa de resfriamento é baixa o aumento da espessura diminui o empenamento. Para as Figuras 4.2 e 4.5 onde o resfriamento é um pouco mais brusco, o ganho de resistência ao empenamento é observado somente para amostras de maior espessura, sendo que as amostras com menor espessura (900 e 1200 gramas) exibem níveis de empenamento semelhantes. Para os corpos de prova submetidos a resfriamentos com spray de água, Figuras 4.3 e 4.6, observam-se uma inversão deste comportamento onde o empenamento é maior para as amostras com maior espessura.

O efeito do diâmetro do tubo de saída de ar do molde pode ser analisado de maneira isolada aos efeitos de espessura da peça e taxa de resfriamento. O aumento do diâmetro do tubo de saída de ar diminui o perfil de pressão desenvolvido dentro da peça, este perfil de pressão possui um efeito de sucção na peça que contribui com o empenamento das peças moldadas. Desta maneira ele possui um efeito aditivo na redução do empenamento das peças moldadas. Aumentar o diâmetro do tubo de saída de ar diminui o empenamento das peças moldadas para taxas de resfriamentos mais suaves, mas quando se utiliza taxas de resfriamento muito bruscas o momento fletor desenvolvido na peça atinge níveis críticos e mascaram o efeito aditivo do diâmetro do tubo de saída de ar do molde.

4.2 Empenamento de amostras submetidas ao experimento de Hot Press

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram amostras de PEBDL do tipo MR435UV e RA34U3, respectivamente, submetidos à experimentos de Hot Press com diferentes espessuras e taxas de resfriamentos.

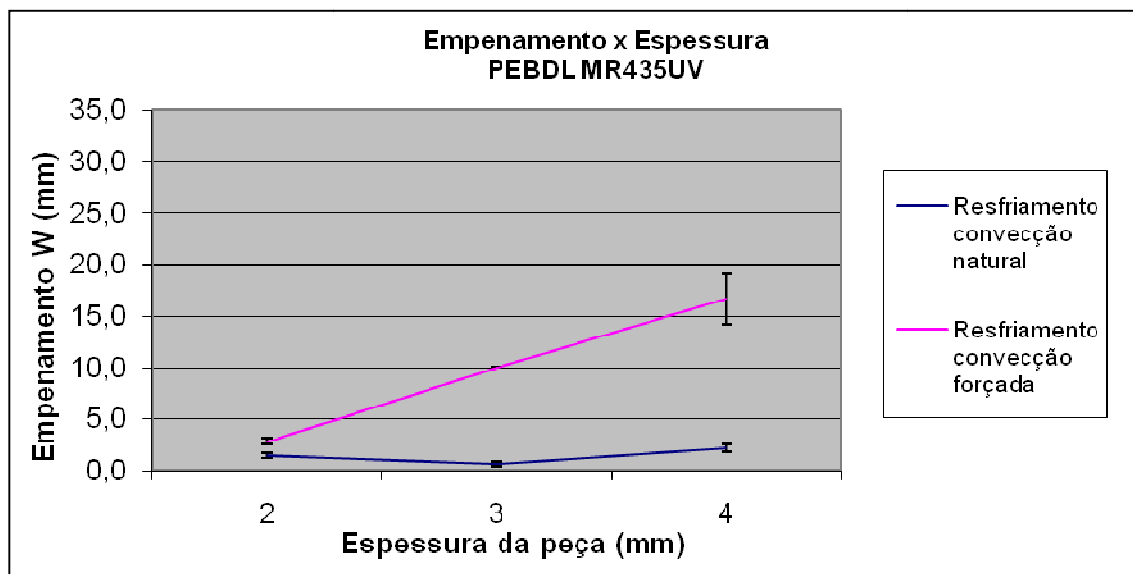


Figura 4.16: Amostras de PEBDL do tipo MR435UV submetidas a diferentes taxas de resfriamento e com diferentes espessuras.

Nota-se que as amostras submetidas ao resfriamento por convecção de ar natural apresentam valores de empenamento relativamente baixos e que o aumento da espessura da amostra não tem influência significativa no nível de empenamento das amostras submetidas ao experimento de Hot Press. Já para as amostras submetidas ao resfriamento por convecção de ar forçado o aumento da espessura da peça aumenta consideravelmente o nível de empenamento da amostra.

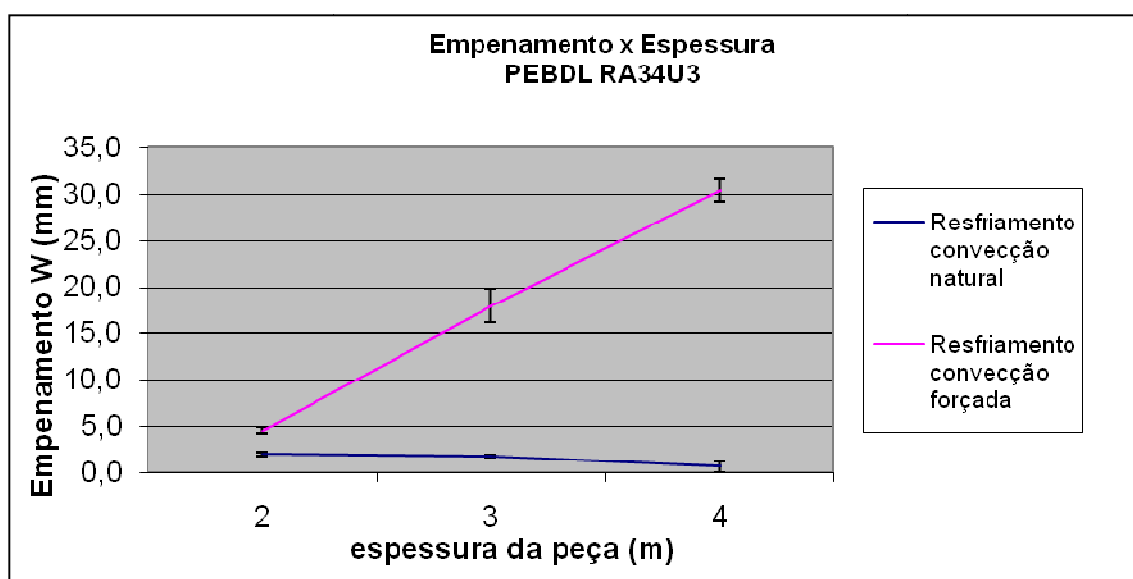


Figura 4.17: Amostras de PEBDL do tipo MR435UV submetidas a diferentes taxas de resfriamento e com diferentes espessuras.

Na Figura 4.17 é observado um comportamento do PEBDL do tipo RA34U3 semelhante ao PEBDL do tipo MR435UV, mas com níveis de empenamento menores. Novamente, para baixas taxas de resfriamento os níveis de empenamento são mínimos e para taxas de resfriamento mais elevadas o empenamento aumenta com o aumento da espessura da peça.

A Figura 4.18 mostra os diferentes tipos de PEBDL, moldados com diferentes espessuras e submetidos ao resfriamento com ventilador.

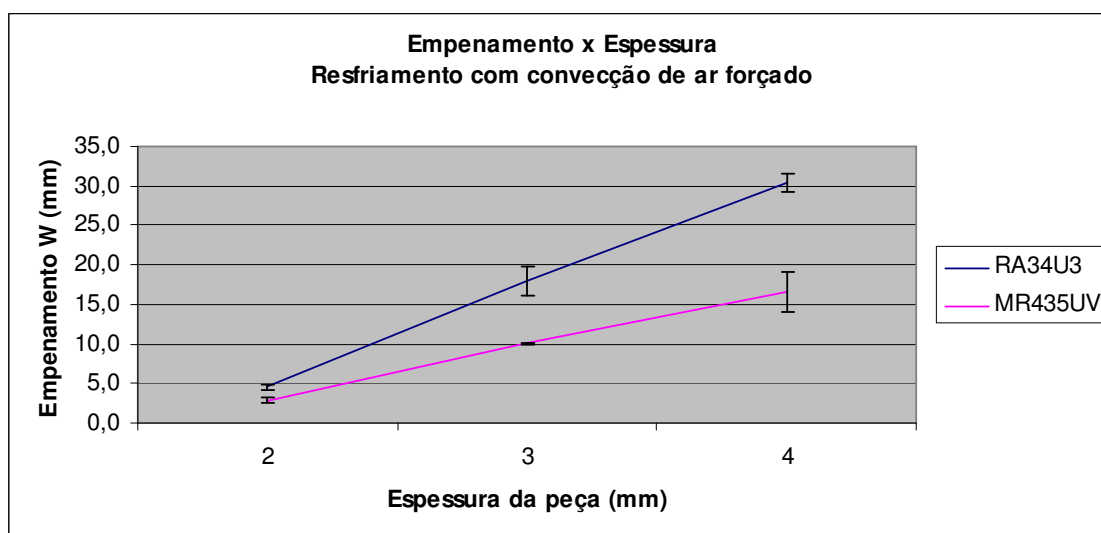


Figura 4.18: PEBDL do tipo RA34U3 e MR435UV submetidos a resfriamento com ventilador e com diferentes espessuras.

Observa-se que as amostras de PEBDL do tipo RA34U3 apresentaram níveis de empenamento maiores do que as MR435UV. Como discutido anteriormente, quanto maior a rigidez da peça maior será sua resistência ao empenamento [52-54]. A Tabela 3.1 mostra que o PEBDL do tipo MR435UV é mais rígido do que o PEBDL do tipo RA34U3. Desta maneira, as amostras do polímero mais rígido apresentaram níveis de empenamento inferiores às amostras do polímero menos rígido.

4.3 Experimentos de rotomoldagem versus experimentos de Hot Press

Através das Figuras 4.16 e 4.17 observa-se que para taxas de resfriamento mais elevadas, convecção de ar forçado, o aumento da espessura da peça aumenta o nível de empenamento. Este efeito é o oposto daquele exibido pelas amostras rotomoldadas, Figuras 4.1 a 4.9, onde o aumento da espessura da peça diminui o

nível do empenamento. Este efeito contraditório sobre o efeito da espessura da amostra no nível do empenamento também é encontrado na literatura.

Glomsaker et al [52] e Pop-Lliev et al [53] concluíram que o aumento da espessura da peça aumenta o nível de empenamento, por outro lado Liu e Ho [15] concluíram o oposto. Glomsaker et al [52] explicaram este efeito baseado na adesão entre a peça e o molde. Quando não existe a adesão da peça com o molde o aumento da espessura da peça diminui o nível de empenamento e quando existe adesão o nível de empenamento da peça aumenta com a espessura da peça.

Neste trabalho tanto os experimentos de rotomoldagem quanto os experimentos de Hot Press utilizaram desmoldante, ou seja, a adesão entre a peça e o molde possui um valor mínimo. Assim descarta-se a hipótese de diferença de adesão para explicar os diferentes resultados.

No processo de rotomoldagem a peça se retrai livremente, quando ocorre esta retração surge uma camada de ar que diminui a transferência de calor do polímero. Em trabalhos experimentais Lim e Inakiev [51] e Gogos et al [55] relataram esta diminuição da transferência de calor quando surge a camada de ar entre o molde e a peça. Desta maneira acredita-se que com a diminuição da transferência de calor ocorra uma diminuição do gradiente térmico através da espessura da peça que diminui os níveis de tensão desenvolvido e, conseqüentemente, ocorre a diminuição da intensidade do momento fletor desenvolvido na peça rotomoldada. A inversão do efeito da espessura da peça começa a ser observada para amostras submetidas a elevadas taxas de resfriamento, uso de spray de água, onde a amostra com maior espessura apresentou maiores níveis de empenamento, Figuras 4.3 e 4.6.

Nos experimentos de Hot Press as faces em contato com a superfície de resfriamento das amostras ficam pressionadas pela gravidade contra o substrato metálico, não ocorrendo assim a formação da camada de ar entre a peça e substrato metálico. Devido a estes fatores provavelmente os níveis de tensão induzidos na peça são maiores e com aumento da espessura surgem gradientes térmicos maiores que aumentam ainda mais intensidade do momento fletor desenvolvido nas peças. Devido a elevada intensidade do momento fletor desenvolvido na peça nos experimentos de Hot Press, a inversão do efeito da espessura da peça já é observada para taxas de resfriamento não tão abruptas, por

convecção de ar forçado, onde o aumento da espessura aumenta o nível de empenamento da peça moldada.

4.4 Microscopia de peças rotomoldadas

Para algumas micrografias obtidas as imagens não ficaram bem definidas. Um fator que dificultou o ajuste das imagens durante a microscopia foi o fato de o PEBDL apresentar esferulitos relativamente pequenos. Ainda se deve considerar que as tensões desenvolvidas nas peças interagem com a luz polarizada dificultando a obtenção de imagens nítidas [25].

As Figuras 4.19 a 4.27 mostram a microestrutura de peças rotomoldadas com 1500 gramas de PEBDL e diâmetro de tubo de saída de ar de 2 milímetros. Nestas peças foram avaliadas a influência da taxa de resfriamento e a posição ao longo da espessura da peça na microestrutura.

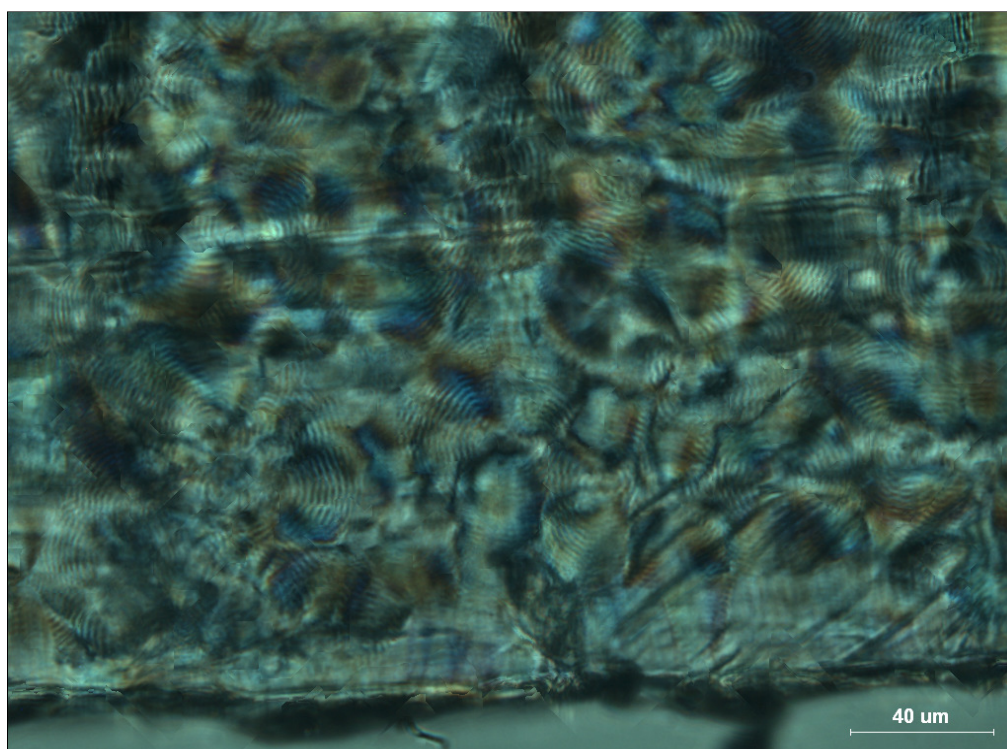


Figura 4.19: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 g de PEBDL resfriada por convecção natural mostrando sua parede externa, em contato com a parede do molde.

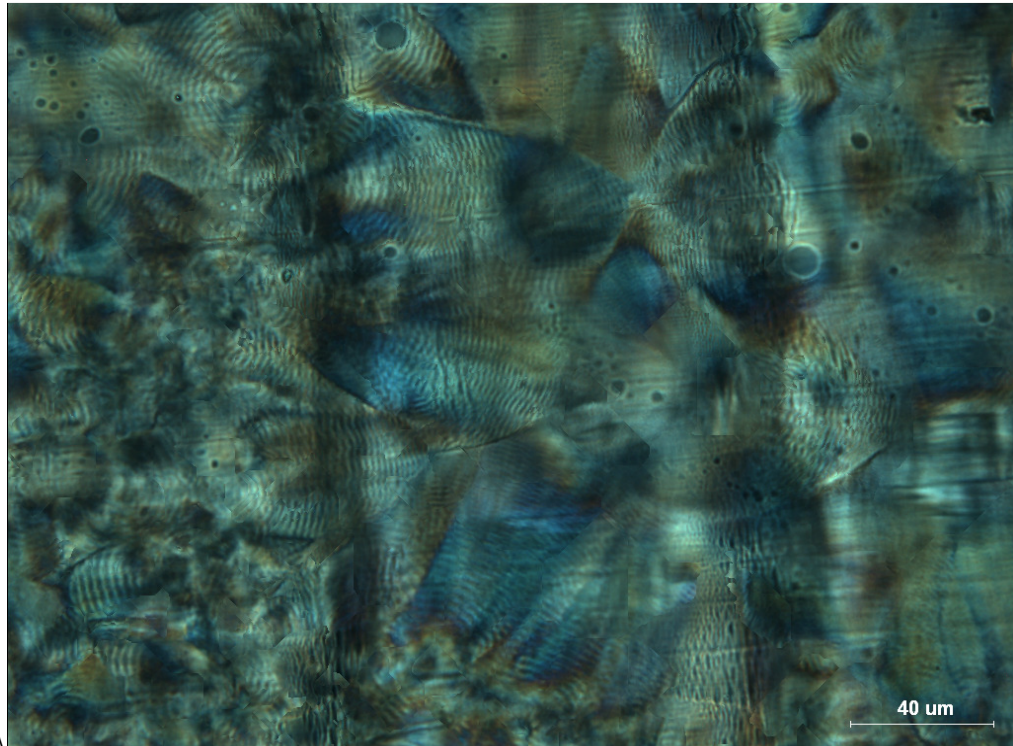


Figura 4.20: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada por convecção natural de ar mostrando a parte central da seção transversal.

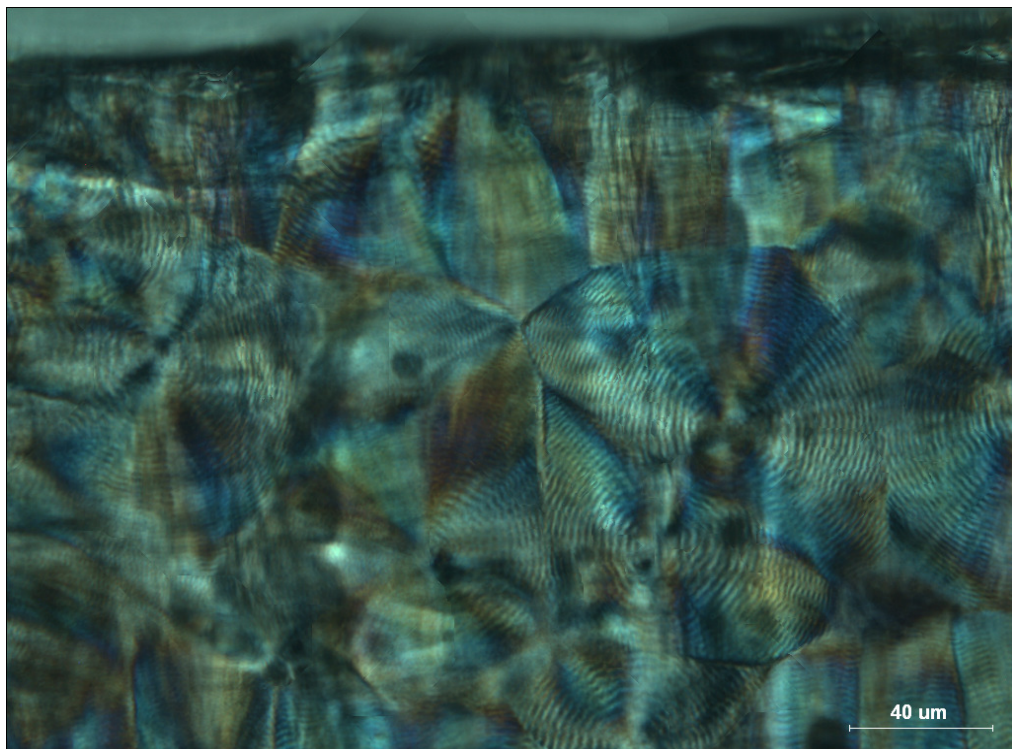


Figura 4.21: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada por convecção natural de ar mostrando a sua parede interna, em contato com ar dentro do molde.

Observam-se para baixas taxas de resfriamento, convecção de ar natural, Figuras 4.19 a 4.21 que as microestruturas das amostras são diferentes de acordo com a posição da peça. Na superfície em contato com o molde observam-se pequenos esferulitos e conforme se afasta da superfície de resfriamento (parede do molde) os esferulitos são maiores. Nestas amostras nota-se a presença de esferulitos tipo cruz de malta e anelares que se apresentam na microestrutura na forma de padrões de extinção circular. O surgimento de esferulitos anelares está relacionado à estrutura do polímero, distribuição de massa molecular, distribuição de ramificações ao longo da cadeia e tensões desenvolvidas na peça durante o processamento [27-30].

Este tipo de microestrutura era esperado já que quanto mais próximo da parede de molde maior a taxa de transferência de calor e para regiões mais afastadas se têm menores taxas de transferência de calor do polímero para o ambiente externo. O polímero é um mau condutor de calor e por isso ocorre este gradiente térmico durante a etapa de resfriamento do processo de rotomoldagem [44-54]. A microestrutura do polímero é altamente dependente da taxa de resfriamento. Assim nas regiões próximas às paredes do molde, Figura 4.19, as altas taxas de resfriamento impedem um desenvolvimento pleno da microestrutura que se apresenta como esferulitos pequenos quando comparados às regiões de menor taxa de resfriamento, Figura 4.21, que apresentam esferulitos maiores. O desenvolvimento da microestrutura é um processo cinético, assim ele depende do tempo de resfriamento e das condições de processo. Para taxas de resfriamento mais elevadas se têm pouco tempo para que ocorra a organização lamelar formando estruturas pequenas.

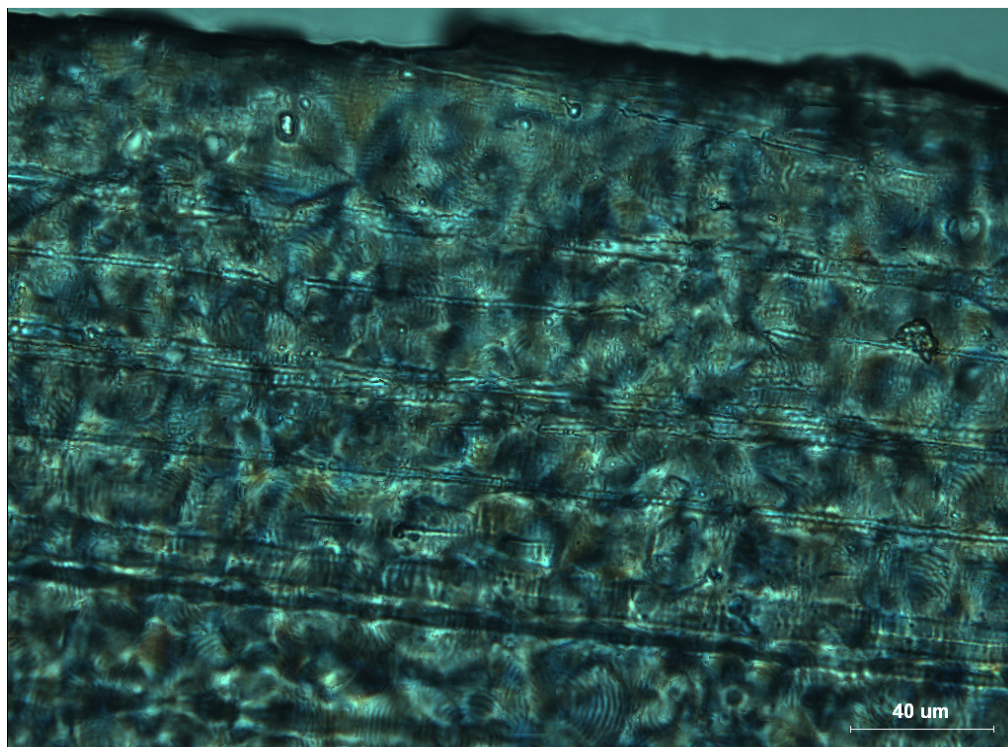


Figura 4.22: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada por convecção de ar forçado mostrando sua parede externa, em contato com a parede do molde.

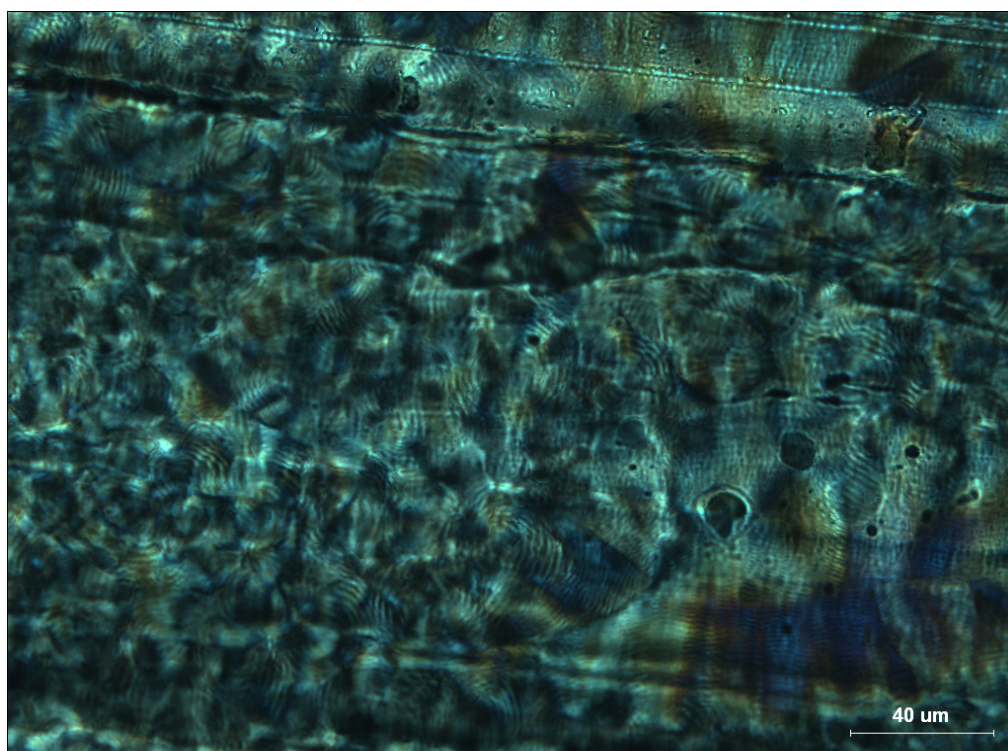


Figura 4.23: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada por convecção de ar forçado mostrando a parte central da seção transversal.

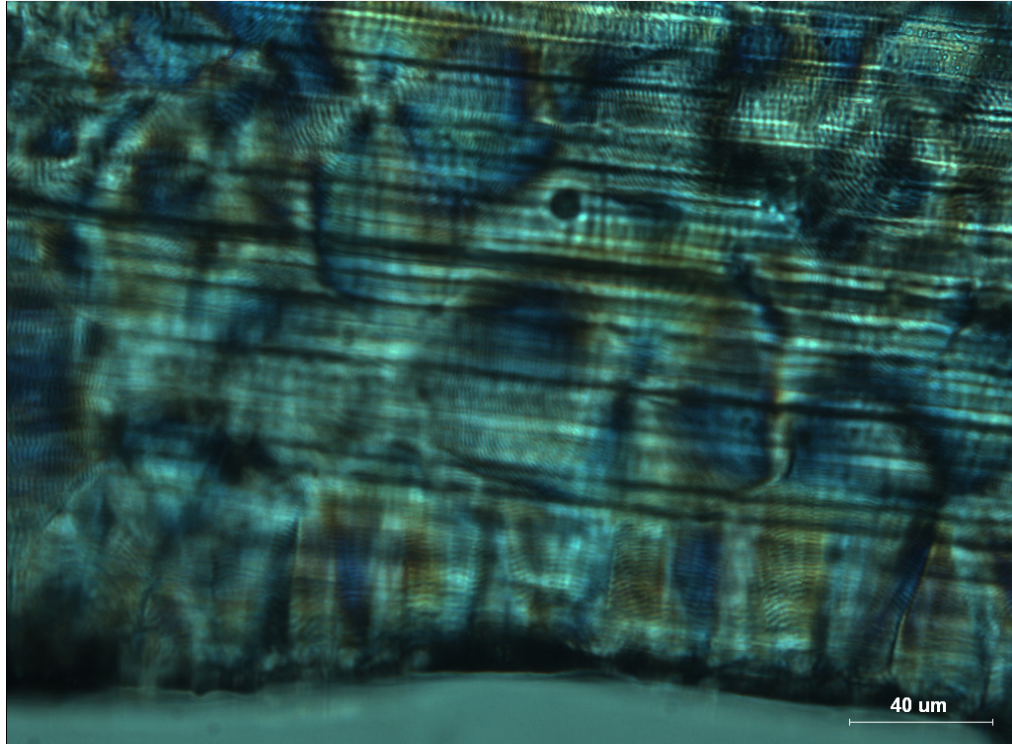


Figura 4.24: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada por convecção de ar forçado mostrando a sua parede interna, em contato com ar dentro do molde.

Para as amostras resfriadas por convecção de ar forçado, Figuras 4.22 a 4.24, o desenvolvimento da microestrutura apresenta um comportamento semelhante às amostras resfriadas por convecção natural. Esferulitos menores são observados nas regiões próximas às paredes do molde, de maior taxa de resfriamento, e esferulitos maiores nas regiões mais afastadas da parede do molde onde a taxa de resfriamento diminui consideravelmente. Nestas amostras também é observada uma grande quantidade de esferulitos anelares.

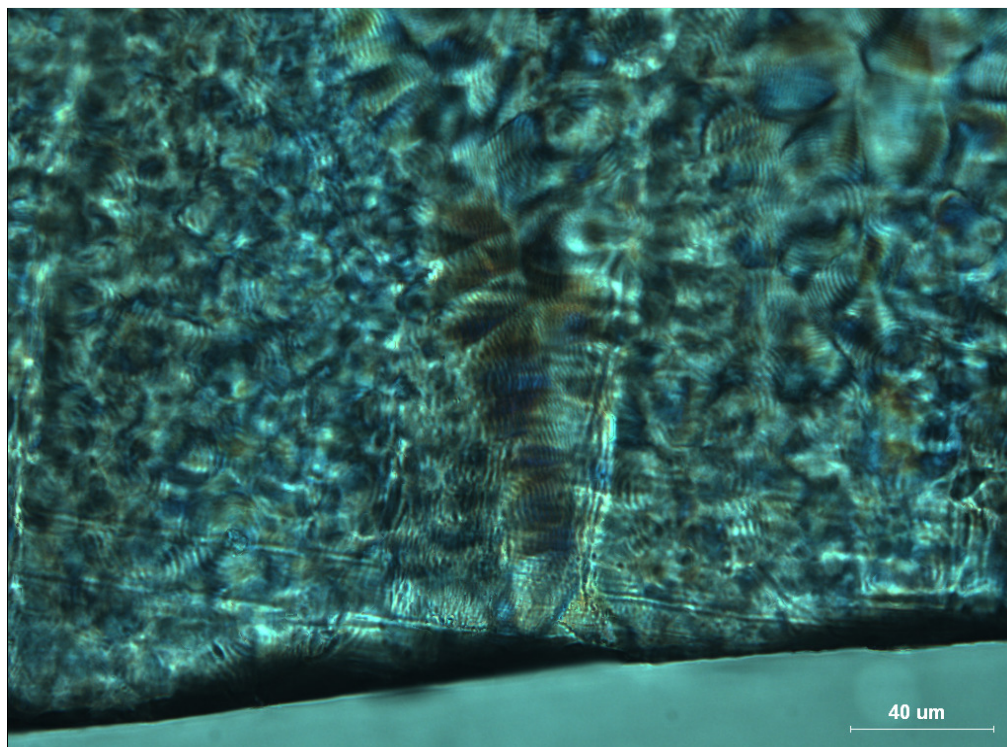


Figura 4.25: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada com spray de água mostrando sua parede externa, em contato com a parede do molde.

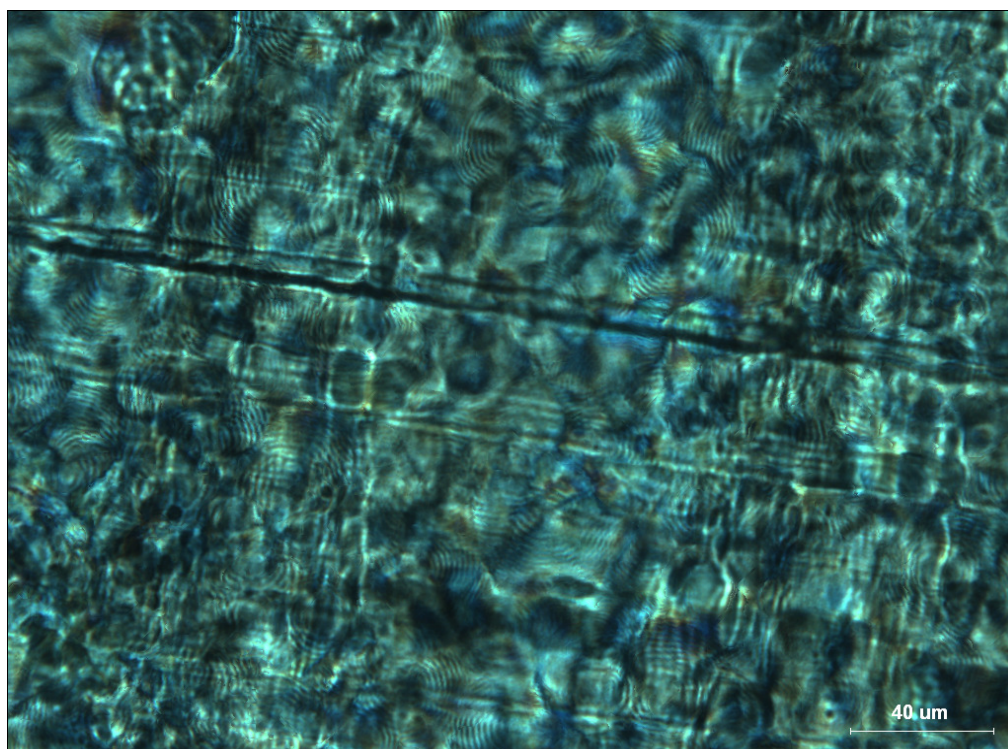


Figura 4.26: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada com spray de água mostrando a parte central da seção transversal.

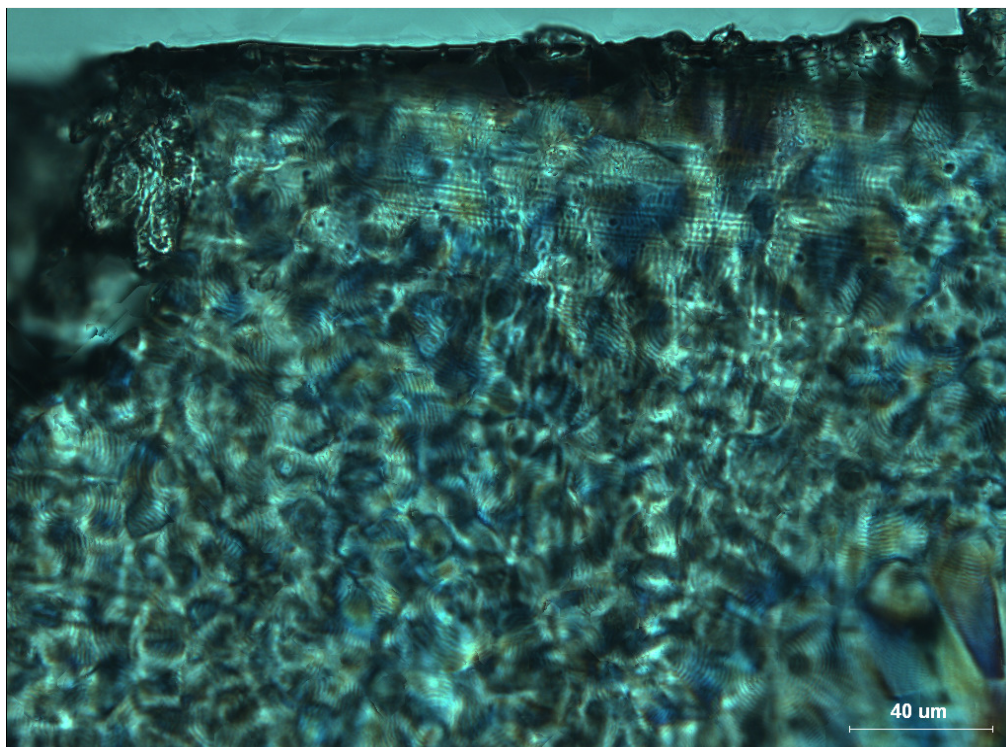


Figura 4.27: Microestrutura de uma peça rotomoldada com 1500 gramas de PEBDL resfriada com spray de água mostrando a sua parede interna, em contato com ar dentro do molde.

Nas micrografias das amostras submetidas a resfriamento com spray de água, Figuras 4.25 a 4.27, observam-se esferulitos muito pequenos nas regiões próximas às paredes do molde. Ao contrário dos casos anteriores, mesmo nas regiões mais internas nota-se que o tamanho dos esferulitos é relativamente pequeno, quase que similar ao observado nas regiões em contato com as paredes do molde. Esta pequena diferença de tamanho dos esferulitos nestas regiões pode ser explicada pelo fato destas amostras terem sido submetidas a elevadas taxas de resfriamentos. Portanto, mesmo na superfície interna as taxas de resfriamento são altas o suficiente para promover uma significativa densidade de nucleação.

As micrografias das Figuras 4.25 a 4.27 também são compostas por esferulitos anelares e do tipo cruz de malta. Nota-se que estas imagens não apresentam uma boa definição, devido ao fato de estas amostras apresentarem esferulitos muito pequenos que dificultam ajuste de foco no microscópio.

A Figura 4.28 mostra a diferença de microestrutura de amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento nas regiões próximas à superfície externa, em contato com as paredes do molde. Observa-se que quanto maior a taxa de resfriamento, Figura 4.28 C, menor é o tamanho dos esferulitos que estão presentes

em grandes quantidades. Para taxas de resfriamentos mais brandas, Figura 4.28 A, a microestrutura apresenta esferulitos maiores e em menor quantidade. As microestruturas são compostas por esferulitos tipo cruz de malta e anelar.

Observa-se que o tamanho dos esferulitos das amostras submetidas a diferentes condições de resfriamentos nas regiões próximas a parede do molde, Figura 2.28 A, B e C, são parecidos. Apesar do uso de meios de resfriamento diferentes, nestas regiões a transferência de calor é extremamente rápida devido à elevada condutividade térmica do molde metálico. Desta maneira estas amostras apresentam uma microestrutura parecida nas regiões próximas do molde. Nas regiões mais afastadas das paredes do molde, em contato com o ar interno, Figuras 4.21, 4.24 e 4.27, onde as taxas de resfriamento são menos pronunciadas observam-se esferulitos com tamanhos bem diferentes.

O mesmo efeito sobre a microestrutura é observado quando se observa a evolução da microestrutura da superfície externa da peça, em contato com molde, para a superfície interna, em contato com o ar dentro do molde. Nas Figuras 4.19 a 4.21, 4.22 a 4.24 e 4.4.25 a 4.27 nota-se que as regiões mais afastadas da parede do molde, região de menor taxa de transferência de calor, maiores são os esferulitos. Ou seja, quando se diminui a taxa de resfriamento se obtêm esferulitos de tamanhos maiores.

O aumento da taxa de resfriamento diminui o tempo disponível para as moléculas se organizarem durante o processo de cristalização e aumenta a densidade de nucleação dos esferulitos, resultando em uma grande quantidade de esferulitos de tamanho pequeno. Por outro lado, taxas de resfriamento mais brandas promovem uma menor densidade de nucleação resultando em uma microestrutura com esferulitos maiores e lamelas mais espessas [64,65].

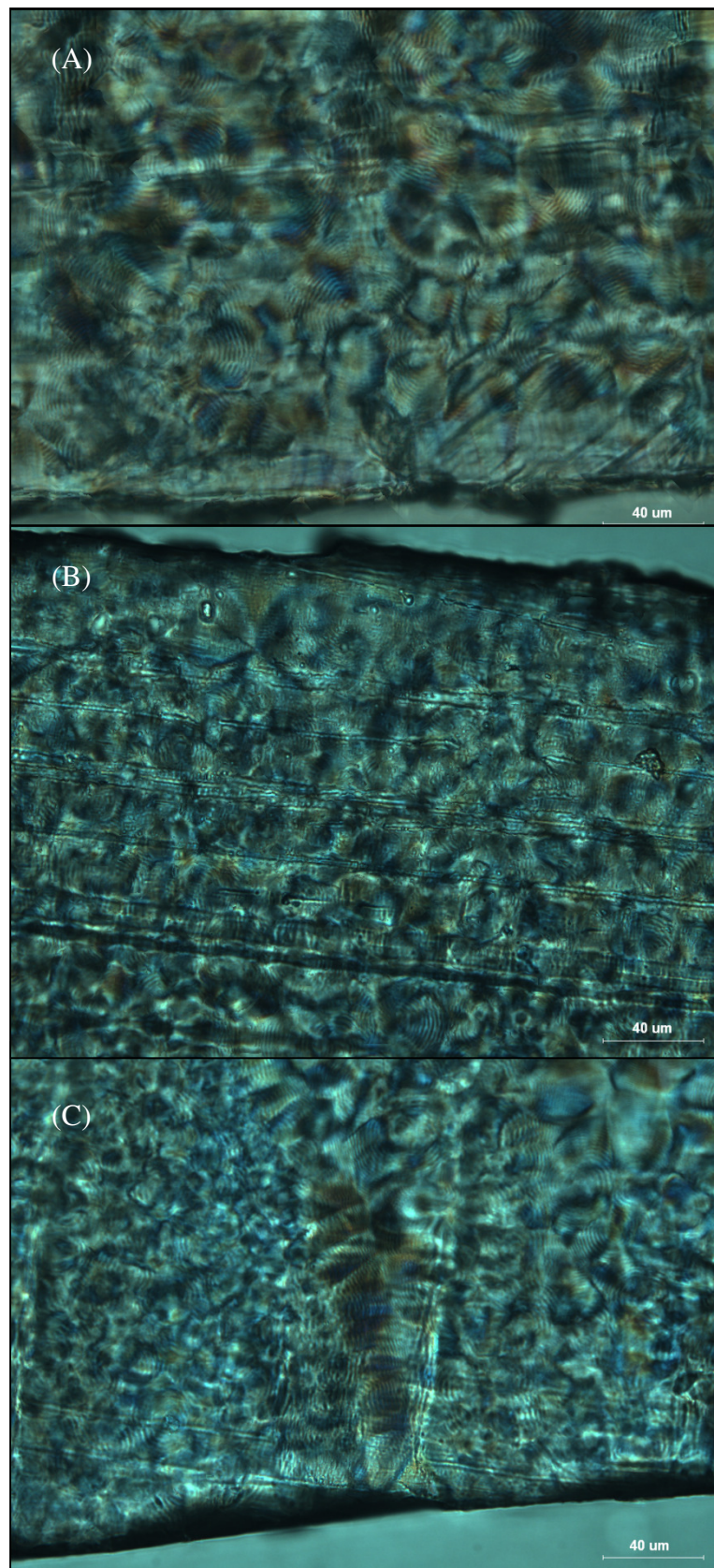


Figura 4.28: Micrografias da seção transversal de peças rotomoldadas mostrando regiões em contato com as paredes do molde em diversas condições de resfriamento. (A) Resfriamento convecção natural. (B) Resfriamento convecção forçada. (C) Resfriamento com spray de água.

Observa-se através das micrografias, Figuras 4.19 a 4.27, a presença de algumas bolhas nas amostras rotomoldadas em diferentes condições de processamento. Como mencionado anteriormente [1,4], o polímero em pó durante o aquecimento na rotomoldagem sofre um processo de coalescência e sinterização. Assim é comum a presença de uma pequena quantidade de bolhas nas peças moldadas. As bolhas encontradas na microestrutura das peças moldadas deste trabalho aparecem em pequenas quantidades e em pequenos tamanhos e podem ser consideradas inerentes ao processo. Para eliminar totalmente as bolhas dos artigos moldados seriam necessários longos tempos de ciclo de aquecimento que provocariam a degradação do polímero diminuindo drasticamente suas propriedades mecânicas [66-68].

A degradação termo oxidativa do PEBDL promove a cisão da cadeia principal e gera a reticulação entre as cadeias principais, como resultado o desenvolvimento das microestruturas sob degradação apresenta esferulitos muito pequenos e com contornos altamente imperfeitos nas regiões próximas ao ar interno [64]. Nas micrografias próximas ao ar interno, Figuras 4.21, 4.24 e 4.27 não foram observadas esferulitos com características de degradação termo oxidativa.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.5.1 Grau de cristalinidade de peças rotomoldadas

Através de experimentos de DSC foi calculada a quantidade fase cristalina (%C) em diferentes posições das amostras, e em diferentes condições de processamento das amostras rotomoldadas, de acordo com procedimento descrito no item 3.2.6.

A Tabela 4.1 mostra os resultados de %C das diferentes amostras.

Tabela 4.1: Quantidade de fase cristalina de diferentes amostras submetidas a diferentes condições de processamento.

Amostra	Resfriamento	Posição amostra	$\Delta H_{\text{fusão.}}$ (J/g)	% C
CP03	Convecção natural	Região em contato com molde	120,7	46,4
CP03	Ambiente	Região em contato com ar interno	149,4	57,5
CP06	Ventilador	Região em contato com molde	124,3	47,8
CP06	Ventilador	Região em contato com ar interno	137	52,7
CP09	Spray água	Região em contato com molde	128,2	49,3
CP09	Spray água	Região em contato com ar interno	133,0	51,2

Através dos dados da Tabela 4.1 observa-se que as regiões das amostras em contato com o molde, sujeitas a maiores taxa de resfriamento, apresentam menor quantidade de fase cristalina do que as regiões em contato com o ar interno, de menor taxa de resfriamento. Este comportamento é observado em todas as condições de resfriamento, convecção natural, forçada e spray de água. Nas regiões em contato com o molde as taxas de resfriamento são mais elevadas, assim o desenvolvimento da fase cristalina é menor devido ao menor tempo para desenvolvimento do cristal e a alta densidade de nucleação que resulta em uma microestrutura com esferulitos pequenos. Nas regiões em contato com ar interno as taxas de resfriamento são mais brandas e ocorre um maior desenvolvimento da estrutura cristalina, com uma menor densidade de nucleação e maior desenvolvimento dos esferulitos, e com lamelas mais espessas.

As regiões em contato com o molde estão sujeitas à elevadas taxas de resfriamento, enquanto as camadas de polímero mais internas próximas ao ar dentro do molde estão sujeitas a taxas de resfriamento mais brandas porque o polímero possui baixa condutividade térmica. Assim quanto mais interna for a camada de polímero menor será a taxa de resfriamento. O desenvolvimento da fase cristalina

está intimamente ligado à taxa de resfriamento, dessa maneira quanto maior a taxa de resfriamento menor será a formação da estrutura cristalina no polímero [64,65].

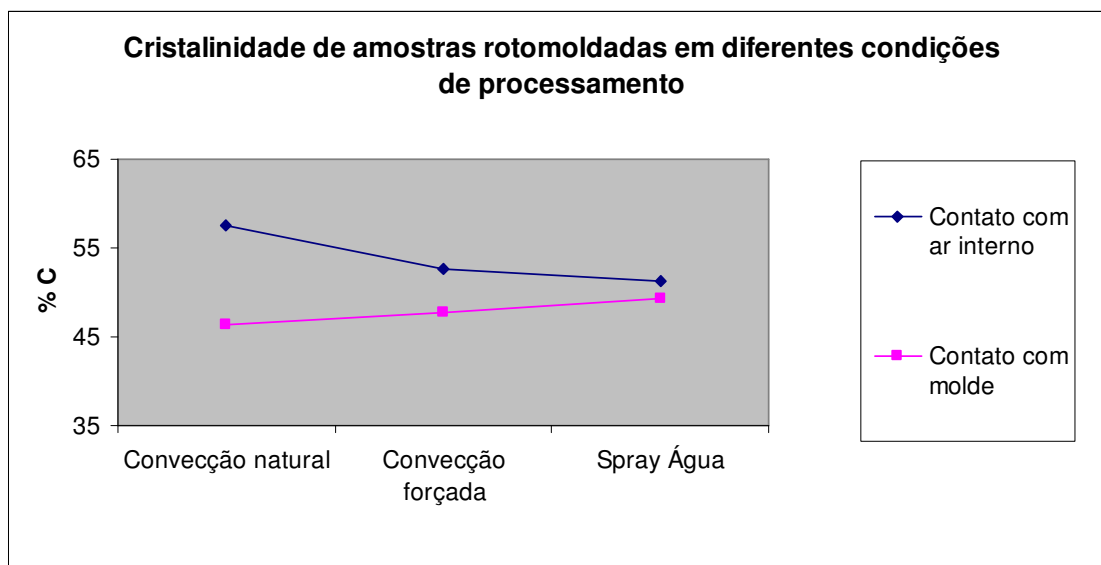


Figura 4.29: Quantidade de fase cristalina de amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento e em diferentes posições. A porcentagem de cristalinidade foi calculada por dados de DSC.

Comparando as condições de processamento através da Figura 4.29 nota-se que o grau de cristalinidade das amostras nas regiões em contato com o ar interno diminui com aumento da taxa de resfriamento. Como discutido anteriormente, o aumento da taxa de resfriamento diminui a formação da estrutura cristalina. Quando se observa o grau de cristalinidade das amostras em contato com o molde nota-se que o aumento da taxa de resfriamento aumenta a quantidade de fase cristalina, sendo este comportamento oposto do esperado.

Como será discutido no item 4.5.2, o polímero PEBDL RA34U3 fornecido pela BRASKEM SA é fabricado a partir da copolimerização do monômero Buteno com catalisador Ziegler-Nata. Os PEBDL fabricados a partir do catalisador do tipo Ziegler-Nata apresentam múltiplas populações de cristais onde existem cristais provenientes de moléculas lineares e ramificadas que podem gerar picos exotérmicos de cristalização mais largos do que esperados.

A formação destes picos múltiplos está associada ao comonômero utilizado, à taxa de resfriamento e a distribuição das ramificações ao longo da cadeia e a distribuição de massa molecular do polímero [68-71].

Desta maneira, para as regiões próximas à superfície do molde, o aumento da taxa de resfriamento aumenta a quantidade de fase cristalina devido ao fato de provocar o surgimento de picos múltiplos de cristalização como mostrado na Figura 4.30.

4.5.2 DSC de amostras micronizadas de PEBDL

Neste trabalho foram levantadas curvas de DSC para a amostra de PEBDL RA34U3 da BRASKEM SA com diferentes taxas de resfriamento de acordo com descrito no item 3.2.6. Estas curvas de DSC serão utilizadas para levantar os valores de entalpia de cristalização que serão utilizadas na simulação computacional da etapa de resfriamento do processo de rotomoldagem em trabalhos futuros.

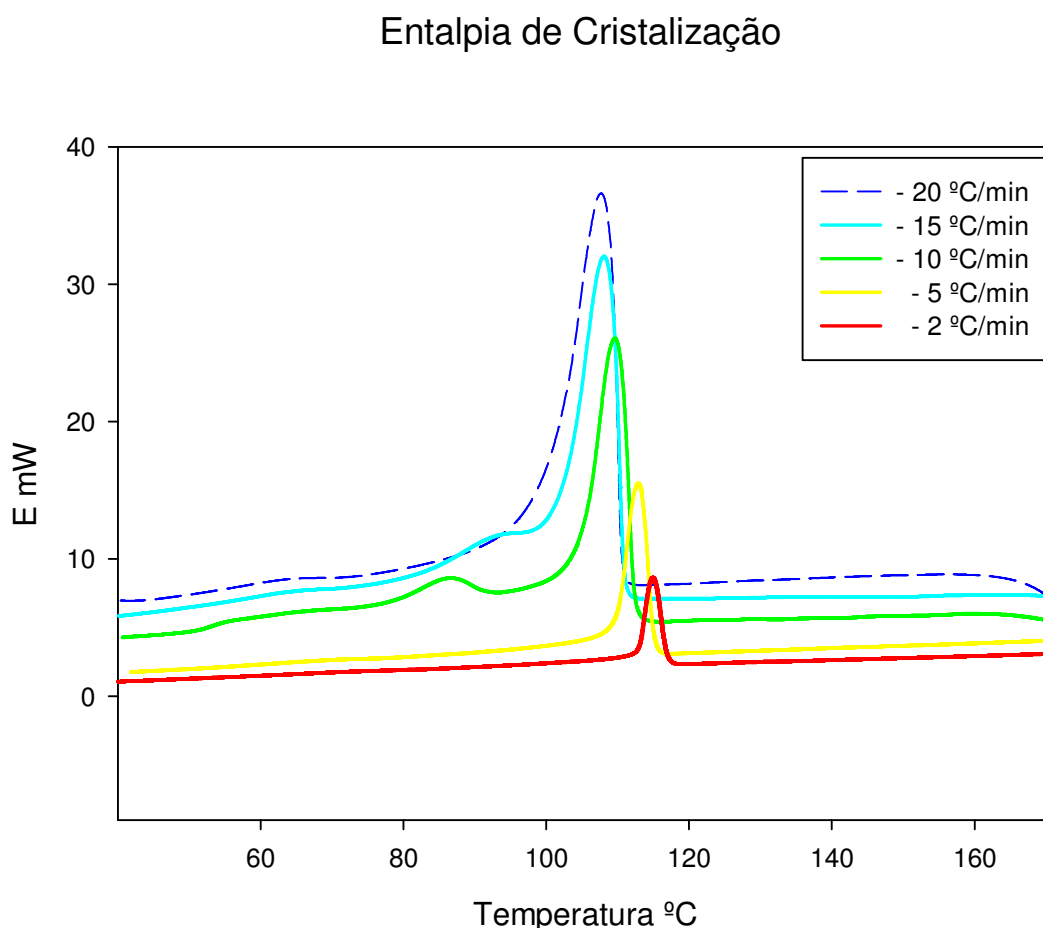


Figura 4.30: Termogramas de amostras de PEBDL submetidas a diferentes taxas de resfriamento, - 20 °C/min, - 15 °C/min, - 10 °C/min, 5 °C/min e - 2 °C/min.

A Figura 4.30 mostra o comportamento de cristalização não isotérmica do PEBDL em diferentes taxas de resfriamento. O aumento da taxa de resfriamento gera picos de cristalização mais intensos, por outro lado para baixas taxas de resfriamento têm-se picos de menor intensidade e mais estreitos. Observa-se para taxas de resfriamento de $-15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ a formação de “ombros” nas curvas de cristalização que estão associados com múltiplas populações de cristais.

O surgimento de múltiplas populações de cristais está relacionado com heterogeneidade de distribuição das ramificações de cadeias, distribuição de massa molecular (DPM), presença de cadeias principais lineares juntamente com cadeias ramificadas e com a cinética de cristalização [68-71].

O aparecimento de múltiplos picos de cristalização é comumente encontrado nos PEBDL com catalisador do tipo Ziegler-Nata (ZN). Já para os PEBDL com catalisador metalocênico estes múltiplos picos não aparecem. O catalisador ZN possui múltiplos sítios ativos quando comparados ao catalisador metalocênico, que possui um único sítio ativo. Como resultado se obtém moléculas com heterogeneidade na distribuição das ramificações, DPM larga, populações de moléculas ramificadas e lineares [68, 72-75].

Tabela 4.2: Entalpia de cristalização de amostras submetidas à experimentos de DSC.

Resfriamento	$\Delta H_{\text{cristalização}}$ (J/g)
- 20 $^{\circ}\text{C/min}$.	133,6
- 15 $^{\circ}\text{C/min}$.	149,4
- 10 $^{\circ}\text{C/min}$.	156,1
- 5 $^{\circ}\text{C/min}$.	139,2
- 2 $^{\circ}\text{C/min}$.	142,9

Em trabalho experimental Feng e Kamal [68] observaram o surgimento de múltiplos picos de cristalização para o PEBDL com catalisador ZN e comonômero Buteno. Relataram o surgimento dos múltiplos picos de cristalização em experimentos isotérmicos onde estes múltiplos picos surgiam em temperaturas de cristalização (T_c) mais elevadas. No entanto, para T_c menores não ocorria o surgimento dos múltiplos picos devido a efeitos de cinética de cristalização.

A tabela 4.2 mostra os valores de entalpia de cristalização para o PEBDL para diferentes taxas de resfriamento. Observa-se que quanto menor a taxa de

resfriamento maior é a energia gerada durante o processo de cristalização com exceção das taxas de $-15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

As taxas de resfriamento menores promovem a formação de uma maior quantidade de estrutura cristalina e lamelas mais espessas [64, 65]. Desta maneira requerem uma maior quantidade de energia para que ocorra a fusão dos cristais. Os valores de entalpia obtidos para as taxas de $-15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ são os maiores observados, e são explicados pelo surgimento de múltiplos picos de cristalização para estas taxas de resfriamento.

4.6 Difração de Raios-X

Através de análises de Raio-X foram verificadas as fase presentes nas amostras rotomoldadas do PEBDL em diferentes condições de resfriamento e em diferentes posições, lado externo (LE) e lado interno (LI). Estas análises foram realizadas de acordo com o item 3.2.7. As Figuras 4.31 a 4.33 mostram difratogramas das amostras rotomoldadas em diferentes posições e sob diferentes taxas de resfriamento.

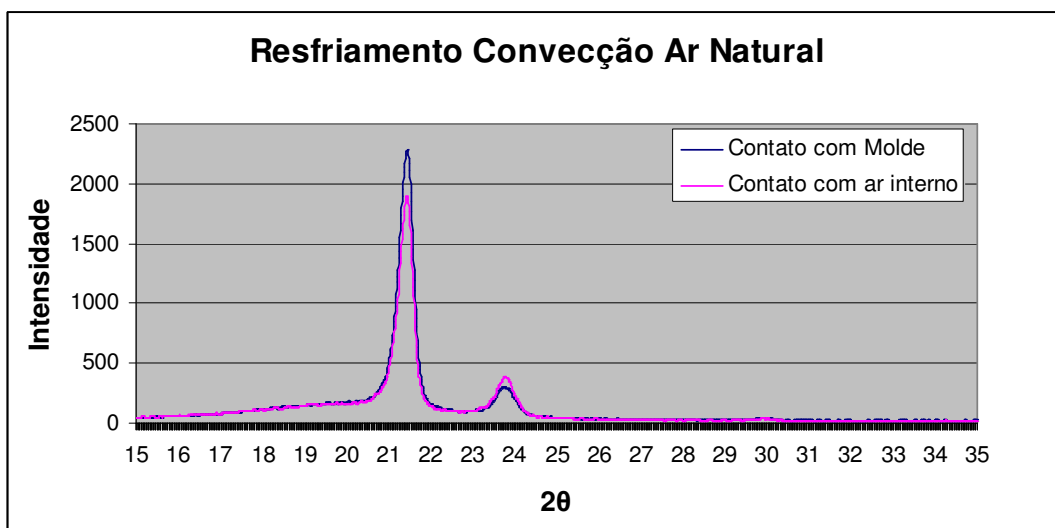


Figura 4.31: Difratograma do PEBDL rotomoldado com resfriamento por convecção natural em diferentes posições da amostra.

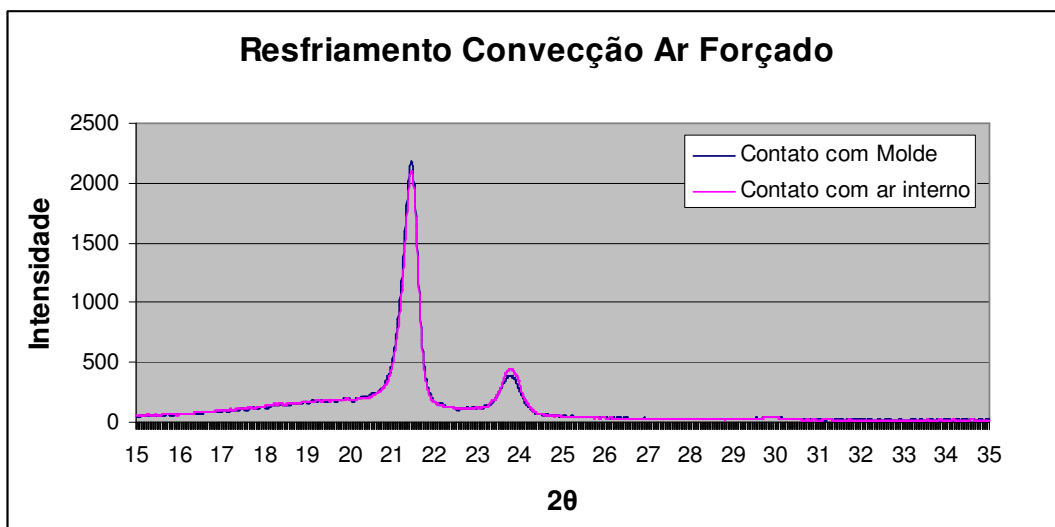


Figura 4.32: Difratograma do PEBDL rotomoldado com resfriamento por convecção forçada em diferentes posições da amostra.

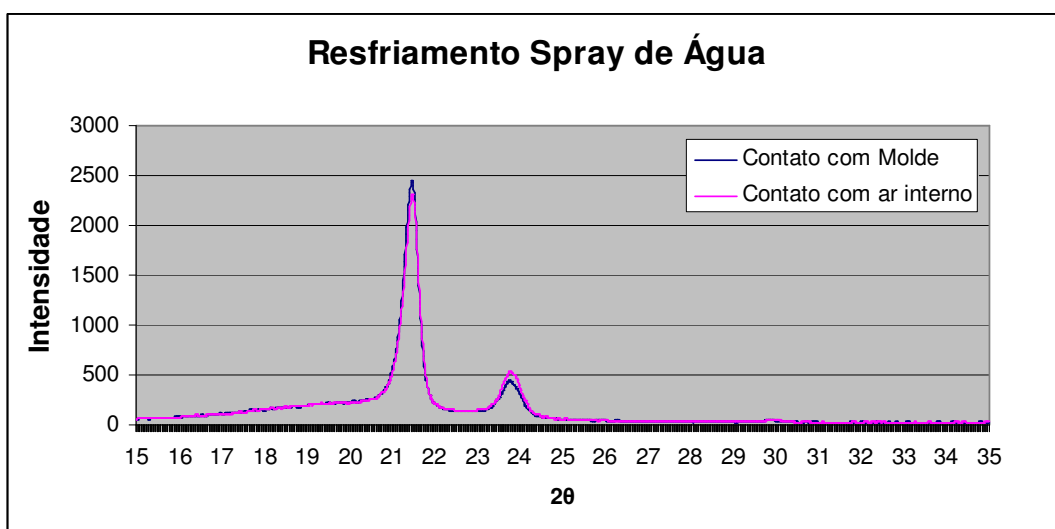


Figura 4.33: Difratograma do PEBDL rotomoldado com resfriamento com spray de água em diferentes posições da amostra.

Para todas as condições analisadas foram detectados a fase ortorrômbica e o halo amorfo. A fase ortorrômbica aparece em $2\theta = 21,5^\circ$ e 24° que representam suas reflexões (110)_o e (200) respectivamente. Como esperado, os difratogramas não indicaram a presença de fase monoclinica que surge nos polietilenos devido a elevadas taxas de deformação e pressão durante a moldagem. Estes resultados obtidos estão de acordo com descrito na literatura [38-41].

Na Figura 4.31, resfriamento por convecção natural, observa-se que o pico da reflexão da fase ortorrômbica (110)_o é mais intenso na posição da amostra sujeita a

uma taxa de resfriamento mais elevada, em contato com molde, do que nas regiões em contato com ar interno (de menor taxa de transferência de calor). Para o pico da reflexão da fase ortorrômbica (200) a região da amostra próxima ao ar interno possui um pico mais intenso.

A reflexão da fase ortorrômbica (110) na Figura 4.32, resfriamento por convecção forçada, exibe o mesmo comportamento. A diferença nestas amostras é que a magnitude destes picos é menor quando se compara as diferentes posições das amostras, lado externo e interno. Para a reflexão da fase ortorrômbica (200) observa-se o mesmo comportamento da amostra submetida a resfriamento por convecção natural.

Para taxas de resfriamento ainda mais elevadas, Figura 4.33, nota-se que os picos da fase ortorrômbica (110) são muito parecidos, sendo mais intenso para amostra próxima ao molde. Na difração da fase ortorrômbica (200) novamente se observa que o pico das regiões próximas ao ar interno é maior do que para regiões em contato com o molde.

A análise tradicional dos polímeros semicristalinos por difração de raios-x considera um modelo para cristalização baseado em duas fases, a cristalina e halo amorfo. Na literatura [76, 77, 78] existem trabalhos que comprovam que este modelo é falho e propõe um modelo de três fases, halo amorfo, fase cristalina e uma fase intermediária. Esta fase intermediária (M) representa a transição da fase cristalina para fase amorfa.

O surgimento da fase intermediária nos PEBDL está relacionado a imperfeições nas superfícies dos cristais durante o seu desenvolvimento no início do processo de cristalização. Assim surgem regiões cristalinas de ordem intermediária entre a região cristalina a fase amorfa [78].

Em estudo experimental Pawel et al [76] compararam através de ensaios de difração de raios-X e DSC os modelos de duas e três fases para PEBDL. No difratograma, a fase M está presente próxima a reflexão da fase ortorrômbica (110). Eles concluíram que a presença da fase intermediária altera a intensidade dos picos da fase ortorrômbica. A alteração da intensidade do pico é mais pronunciada no pico de difração (110) quando se analisa através do modelo de duas fases.

Neste trabalho Pawel et al [76] demonstraram que a presença da fase M no PEBDL aumenta a intensidade e largura dos picos obtidos por difração de Raios-X quando se analisa o PEBDL considerando o modelo de duas fases. A presença da

fase M leva a interpretações superestimadas da quantidade de fase cristalina, ou seja, a presença desta fase induz a se achar que o material possui um grau de cristalinidade maior do que o real.

A mudança da taxa de resfriamento do polímero altera o grau de cristalinidade e têm influência direta sobre as superfícies de crescimento dos cristais. Assim, o aumento da taxa de resfriamento aumenta as imperfeições nas superfícies dos cristais em crescimento durante o início do processo de cristalização favorecendo o surgimento da fase intermediária (M) [64,75].

Para as amostras rotomoldadas submetidas a resfriamento por convecção de ar natural a análise de raios-x (considerando o modelo de duas fases) indica que as regiões em contato com o ar interno possuem uma menor porcentagem de fase cristalina do que as regiões em contato com o molde devido a diferença de intensidade dos picos (110) do difratogramas, Figura 4.31. Este resultado contrasta com resultado obtido por DSC no item 4.5 onde o resultado observado foi oposto.

Para estas condições de processamento, as regiões do polímero em contato com o molde estão sujeitas a taxas de resfriamento muito mais elevadas do que nas regiões em contato com ar interno. Logo o surgimento da fase intermediária é mais favorecido nas regiões em contato com molde e a sua presença aumenta a intensidade do pico obtido por raios-x, levando-se a uma interpretação errada sobre a quantidade de fase cristalina presente nestas diferentes posições da amostra. Nota-se que esta contradição não foi observada na reflexão (200) o.

Para a amostra submetida a resfriamento por convecção forçada, Figura 4.32, foi observado um comportamento parecido com o relatado para a amostra submetida a resfriamento por convecção natural. A diferença é que a magnitude entre os picos das regiões externas e internas é menor. O aumento da taxa de resfriamento aumenta o surgimento da fase intermediária (M) na amostra, pelos resultados espera-se que a região externa possua uma maior quantidade de fase intermediária, pois possui picos mais intensos. Os dados de DSC e as micrografias obtidas por MOLP revelam o oposto, onde as regiões próximas ao ar interno possuem maior grau de cristalinidade.

A Figura 4.33, resfriamento por spray de água, mostra resultados muito parecidos com o difratograma da amostra sujeita a resfriamento por convecção forçada. Para taxas de resfriamento mais elevadas a formação da fase intermediária

é parecida para as regiões externas e internas da amostra em estudo. Assim o fator determinante para a intensidade dos picos é a quantidade de fase cristalina.

4.7 Temperatura do ar interno em experimentos de rotomoldagem

Foram realizados experimentos de medição do perfil de temperatura do ar interno (PIAT) durante o processo de rotomoldagem. Estudos recentes mostraram que o PIAT é a variável mais importante para controle do processo de rotomoldagem e revela estágios chaves do processo [4, 9, 18].

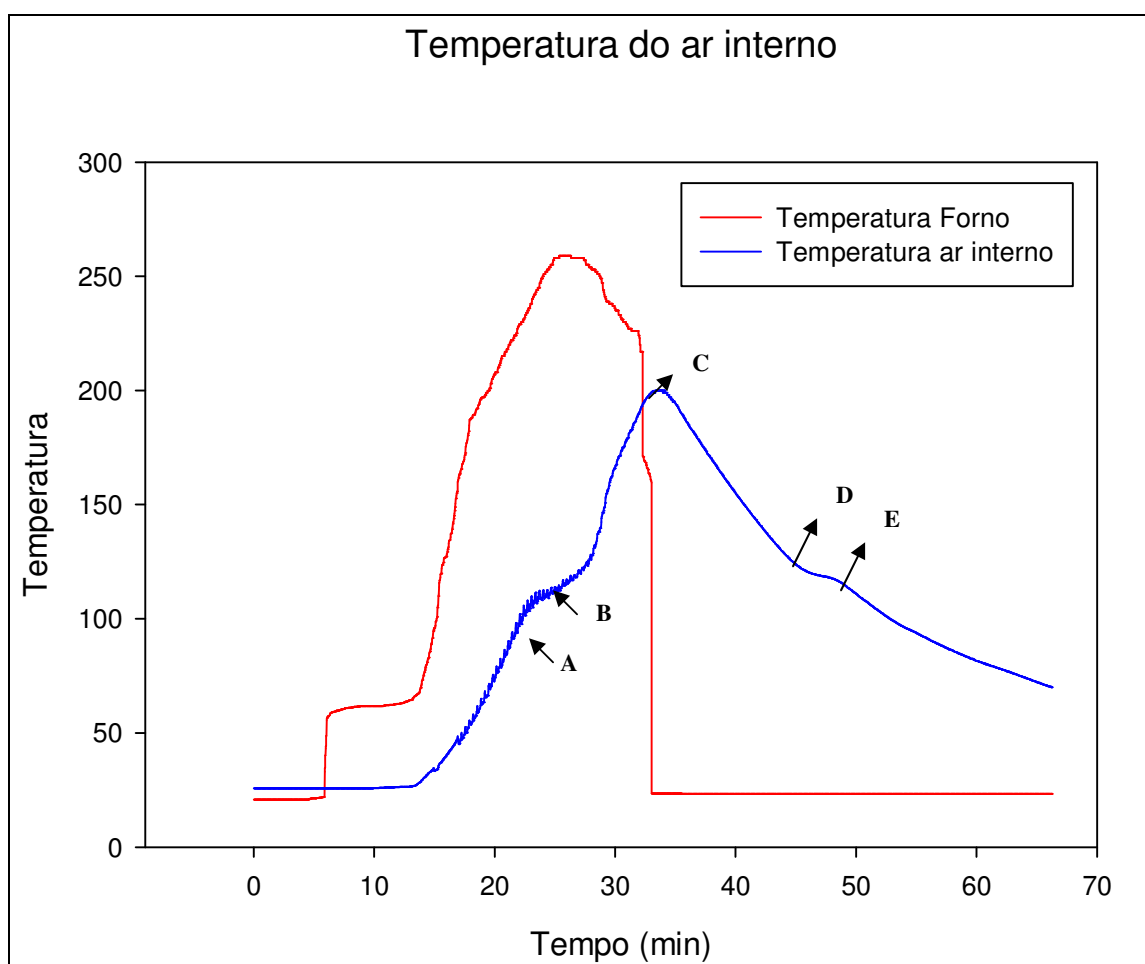


Figura 4.34: Temperatura do ar interno na rotomoldagem.

A Figura 4.34 mostra o perfil de temperatura do ar interno de uma amostra rotomoldada e a temperatura do forno durante o processamento. No início da curva da temperatura do ar interno, até o ponto A, a temperatura aumenta uma taxa praticamente constante, neste trecho o polímero ainda está sob a forma de pó. Do

ponto A até o ponto B ocorre uma diminuição da taxa de aquecimento que está relacionada com o processo de fusão do polímero. A fusão de polímeros é um processo endotérmico, ou seja, absorve calor fazendo com que a taxa de aquecimento diminua. A partir do ponto B a taxa de aquecimento aumenta novamente com o final do processo de fusão do polímero e atinge valores próximos aos exibidos no trecho até o ponto A.

No ponto C a temperatura do ar interno atinge seu pico (PIAT), por volta de 200 °C nota-se que o molde foi retirado do forno um pouco antes do PIAT atingir a sua máxima temperatura. Este fenômeno ocorre devido a inércia térmica, o fluxo de calor está para dentro do molde e quando ele é retirado do forno ocorre uma inversão na direção do fluxo de calor. Esta mudança não é instantânea e, por isso, a temperatura do ar interno continua aumentando.

No trecho entre os pontos C e D, o ar dentro do molde está sob regime de resfriamento a uma taxa praticamente constante, o polímero está na forma de um fundido. No ponto D ocorre uma diminuição na taxa de resfriamento, e neste ponto ocorre o início do processo de cristalização que é um processo exotérmico. Assim a liberação de calor do polímero durante o processo de cristalização diminui a taxa de resfriamento. O processo de cristalização continua até o ponto E onde todo o polímero fundido se transforma em sólido. A partir do ponto E, o polímero sólido continua seu resfriamento a uma taxa constante até que atinja sua temperatura de desmoldagem [2,4,9,16-18].

5. CONCLUSÃO

A taxa de resfriamento do polímero durante o processo de moldagem é um fator crítico no empenamento. O polímero possui coeficiente de condutividade térmica relativamente baixa. Assim o aumento da taxa de resfriamento aumenta o gradiente térmico através da espessura da peça e consequentemente aumenta o momento fletor desenvolvido na peça, resultando em um maior nível de empenamento do artigo moldado.

Durante a etapa de resfriamento na rotomoldagem ocorre o desenvolvimento de um perfil de pressão negativo do ar dentro do molde. Utilizar tubos de saída de ar no molde com diâmetro maior possibilita uma maior transferência da massa de ar dentro da peça para o ambiente externo, assim diminui o perfil de pressão desenvolvido e consequentemente diminui o nível de empenamento. O uso de diâmetros de tubo de saída de ar maior atenua o empenamento para taxas de resfriamentos mais brandas. Entretanto, para taxas mais elevadas o efeito do gradiente térmico prevalece sobre o efeito do diâmetro do tubo de saída de ar do molde.

O uso de polímeros de maior rigidez diminui o empenamento. O surgimento das distorções está relacionado ao desenvolvimento de um momento fletor na peça que provoca seu empenamento, desta maneira quanto maior a rigidez do polímero melhor será sua resistência ao momento fletor desenvolvido e menor será o nível de empenamento.

A microestrutura desenvolvida pelo polímero durante o processo de rotomoldagem está diretamente relacionada à taxa de resfriamento da peça. A parte externa em contato com molde apresenta esferulitos relativamente menores quando comparada com as regiões em contato com o ar dentro da peça. O gradiente térmico através da espessura da peça provoca o surgimento de regiões com diferentes tamanho de estruturas cristalinas e graus de cristalinidade que são afetados pela magnitude da taxa de resfriamento.

Nos experimentos de “Hot Press” o PELBD com menor índice de fluidez e maior módulo de flexão apresentou menor empenamento. Nestes experimentos a espessura das peças afetou o empenamento somente para taxas de resfriamento mais rápidas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho pode-se propor:

1. Simular via elementos finitos a etapa de resfriamento do processo de rotomoldagem, comparando-se com os dados experimentais obtidos neste trabalho.
2. Realizar a microscopia ótica de peças moldadas com maior espessura para observar a discrepância de forma e tamanho da microestrutura formada.
3. Utilizar uma válvula do tipo solenóide na abertura do molde para poder controlar e medir a pressão de entrada e saída de ar do molde durante o processo de rotomoldagem correlacionado estes dados com o empenamento.
4. Realizar experimentos com pressurização do ar dentro do molde durante o resfriamento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRAWFORD, R. J. Rotational moulding of plastics. 2.ed. [S.l.] John Willey, 1996.
2. BEALL, G. L. Rotational Molding: Design, Materials, Tooling and Processing. 1. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 1998. 245 p.
3. TORRES, F. G.; ARAGON, C.L. Final product testing of rotational moulded natural fibre-reinforced polyethylene. Polymer Testing, v.25,p. 568-577, 2006.
4. CRAWFORD, R. J. Recent advances in the manufacture of plastic products by rotomoulding. Journal of Materials Processing Technology. V. 56, p. 263-271, 1996.
5. Reservatórios de água fomentam os negócios. Plástico Moderno on line, n. 374. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 05 de março de 2009.
6. Determinados a expandir o mercado de atuação, os processadores apostam nos polímeros especiais. Plástico Moderno on line, n. 400. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 15 de março de 2009.
7. A PEQUENA notável tem fôlego para crescer. Plástico Moderno on line, n. 315. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 20 de janeiro de 2009.
8. Mercado discute adoção de normas para impulsionar negócios. Plástico Moderno on line, n. 389. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 05 de março de 2009.
9. POUZADA, A. S. et al. Development of an instrumented rotomoulding equipment for research. Institute for Polymers and Composites, University of Minho, Guimarães, Portugal.
10. CRAMEZ, M. C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R. J. 2 Effect of nucleating agents and cooling rate on the microstructure and properties of a rotational moulding grade of polypropylene. Journal of Materials Science, v. 51, p. 2151-2161, 2001.
11. ABDULLAH, M. Z.; BICKERTON, S.; BHATTACHARYYA, D. Enhancement of convective heat transfer to polymers manufacturing molds. Polymer Engineering and Science, p. 114-124, 2005.
12. THRONE, J. L. Part Cooling: The influence the part design and other factors. Sherwood Technologies, 2004.

13. CRAMEZ, M. C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R. J. Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 321–327, 2002.
14. GRECO, A.; MAFFEZZOLI, A. Polymer melting and polymer powder sintering by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 72, p. 1167-1174, 2003.
15. LIU, S.-J; HO, C.-F Factors Affecting the Warpage of Rotationally Molded Parts. *Advances in Polymer Technology*, v. 18, p. 201–207, 1999.
16. KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, L. Melting and densification of thermoplastic powders. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, p. 165-169, 2001.
17. ABDULLAH, M. Z.; BICKERTON, S.; BHATTACHARYYA, D. Enhancement of convective heat transfer to polymers manufacturing molds, Part A: Theoretical Study. *Polymer Engineering and Science*, p. 1406-1419, 2007.
18. CRAWFORD, R. J. *Advances in the Rotational Moulding of Plastics*. School of Mechanical and Process Engineering.
19. ABDULLAH, M. Z.; BICKERTON, S.; BHATTACHARYYA, D. Enhancement of convective heat transfer to polymers manufacturing molds, Part B: Experimental Study. *Polymer Engineering and Science*, p. 1420-1429, 2007.
20. KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, L. Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, v. 39, p. 1989-2002, 1999.
21. OLINEK, J.; ANAND, C.; BELLEHUMEUR, C. T. Experimental study on the flow and deposition powder particles in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, p. 62-73, 2005.
22. ROTATIONAL molding resins: poly processing Company. [S.l., s.n.] 1999. (Technical Bulletin)
23. WHITE, J. L.; CHOI, D.D. *Polyolefins: Processing, Structure Development and Properties*. 1. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005. 271p.
24. HANAMOTO, L. S. Tese de Mestrado: Estudo da Cinética de Cristalização de Polietileno Linear de Baixa Densidade: Influência da Microestrutura. Universidade de Campinas, 2000, p. 89.
25. SAWYER, L. C.; GRUBB, D.T.; MEYERS, G.F. *POLYMER MICROSCOPY*. 3.ed. SPRINGER, 2008.

26. JANIMAK, J. J.; MARKEY, L.; STEVENS, G. C. Spherulitic banding in metallocene catalysed polyethylene spherulites. *Polymer*, n. 42, p. 4675-4685, 2001.
27. KEITH, D. H.; PADDEN, F. J. Banding in Polyethylene and Other Spherulites. *Macromolecules*, n. 29, p. 7776-7786, 1996.
28. SAZAKI, S. et al. Microscopic lamellar organization in high-density polyethylene banded spherulites studied by scanning probe microscopy. *Polymer*, n. 43, p. 3441-3446, 2002.
29. SCHUKTZ, J. M. Self-induced field model for crystal twisting in spherulites. *Polymer* n. 44 p. 433-441, 2003.
30. WOO, E. M. et al. Thermal Behavior of Ring-Band versus Maltese-Cross Spherulites: Case of Monomorphic Poly(ethylene adipate). *Macromolecular Chemistry and Physics*, n. 207, p. 2232-2243, 2006.
31. ABDULLAH, M. Z. et al. Rotational Molding Cycle Time Reduction using a Combination of Physical Techniques. *Polymer Engineering and Science*, 2005.
32. CRAWFORD, R. J.; WRIGHT, E. J. Simulação por computador ajuda a aprimorar a moldagem rotacional de plásticos. *Plástico Industrial [S.l.,s.n.]* p.46-53, nov. 2000.
33. VLACHOPOULOS, J.; GRECO, A.; MAFEZZOLI, A. Simulation of heat transfer during rotational molding. *Wiley Periodicals, Inc. Adv Polym. Techn* n. 22, p. 1-10, 2004.
34. INCROPERA, P. I.; DEWITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 4.ed. Rio de Janeiro, LTC, 1998.
35. BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis techniques and application. New York, London Chapman and Hall, 1988.
36. BILIMEYER, F. Textbook of polymer science. New York, John Willey, 1984.
37. QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade II. Fracionamento por Cristalização Isotérmica a Partir do Estado Fundido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n. 4, p. 281-288, 2005.
38. LAGARÓN, J. M. et al. Comparative study of the crystalline morphology present in isotropic and uniaxially stretched “conventional” and metallocene polyethylenes. *Polymer*, n. 41, p. 2999–3010, 2000.
39. PEACOCK, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2000. 534 p.

40. MARIGO, A.; ZANETTI, R.; MILANI, F. A SMALL- AND WIDE-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF I-BUTENE LLDPE OBTAINED BY METALLOCENE AND ZIEGLER-NATTA CATALYSIS. *European Polymer Journal*, vol. 33, n. 5, p. 595-598, 1997.
41. GUADAGNO, L. et al. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, p. 175-186, 2001.
42. DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, Arco Felice-Itália, n. 24, p. 917-950, 1999.
43. GOGOS, G.; OLSON, L.G.; LIU, X.; PASHAM, V.R. New Models for Rotational Molding of Plastics. *Polymer Engineering and Science*, v. 38, n. 9, p. 1387-98, 1998.
44. BAWISKAR, S.; WHITE, J. L. Comparative study of warpage, global shrinkage, residual stresses, and mechanical behavior of rotationally molded parts produced from different polymers. *Polymer Engineering and Science*, n. 10, v. 34, p. 815-20, 1994.
45. LIU, S.-J.; HO, C.-F. Warpage in Rotationally Molded Parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 19, p. 992-1002, 2000.
46. LIU, S.; CHEN, C. Significance of processing parameters on the warpage of rotationally molded parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 21, n. 8, p. 723-33, 2002.
47. IWAKURA, K. et al. Minimizing the warp factor in polyethylene rotational molding. *Modern Plastics*, v. 67, n. 7 p. 4, 1989.
48. LIU, S.J.; FU, K.H. Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. *Polymer Testing*, vol. 27, p. 209-220, 2008.
49. MARTINS, J. A. et al. Prediction of spherulite size in rotationally molded polypropylene. *Journal of Macromolecular Science*, v. 42, n. 2, p. 367-385, 2003.
50. XU, H.; BELLEHUMEUR, C. T. Thermal Residual Stress Development for Semi-Crystalline Polymers in Rotational Molding. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, P. 283-291, 2008.
51. LIM, K. K.; INAKIEV, A. Modeling of Rotational Molding Process: Multi-Layer Slip-Flow Model, Phase-Change, and Warpage. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, p. 960-969, 2006

52. GLOMSAKER, T. et al. Warpage–crystallinity relations in rotational molding of polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, p. 523-30, 2009.
53. POP-LLIEV, R. et al, apud GLOMSAKER, 2009. *Polymer Processing Society Conference PPS-18*, C79, Portugal, June 16–20 (2002).
54. GLOMSAKER, T. et al. Experimental and numerical investigation of warpage of semicrystalline polymers in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, p. 945-952, 2005
55. GOGOS, G.; OLSON, L.G.; LIU, X.; PASHAM, V.R. New Models for Rotational Molding of Plastics. *Polymer Engineering and Science*, v. 38, n. 9, p. 1387-98, 1998.
56. GALERA, V. V. Tese de Mestrado: Simulação da etapa de resfriamento da poliamida 66 no processo de moldagem rotacional. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007, p. 94.
57. CANOVA, C. Simulação via elementos finitos da etapa de resfriamento da moldagem rotacional. Tese (Mestrado) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.
58. CANOVA, C.; CARVALHO B. M.; PARIONA M. Simulação da solidificação de polímeros a partir do fundido quiescente através do método dos elementos finitos. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.
59. KOPPEN, C.; CARVALHO B. M.; PARIONA M.. Influência da camada de ar entre poliamida e molde na etapa de resfriamento da rotomoldagem. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2008.
60. Poliolefinas: Tabela de Propriedades. Disponível em: http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/Poliolefinas%20PORT.pdf. Acesso em: 04 de novembro de 2010.
61. CRAWFORD, R. J.; THRONE, J. L. ROTATIONAL MOLDING T ECHNOLOGY. 1. ed. New York: PLASTICS DESIGN LIBRARY WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2002. 383 p.
62. ISAYEV, A. I.; CATIGNANI, B. F. Crystallization and microstructure in quenched slabs of various molecular weight polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, v. 37, p. 1526-39, 1997.
63. MARK, J. E. POLYMER DATA HANDBOOK. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999. 1012 p.
64. PICK, L. T.; HARKIN-JONES, E.; OLIVEIRA, M. J.; CRAMEZ, M C. The Effect of Cooling Rate on the Impact Performance and Dynamic Mechanical Properties of

Rotationally Molded Metallocene Catalyzed Linear Low Density Polyethylene. Wiley InterScience, p. 1963 - 1971, 2005.

65. CHIU, F. C.; FU, Q.; PENG, F.; SHIH, H. H. Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Metallocene Short-Chain Branched Polyethylene Fractions. *Journal of Polymer Science*, v. 40, p. 325 - 337, 2002.

66. NAM, J. Y.; KADOMATSU, S.; SAITO, H.; INOUE, T. Thermal reversibility in crystalline morphology of LLDPEs crystallites. *Polymer*, v. 43, p. 2101 - 2107, 2002.

67. WANG, Y.; YAN, W. Investigation on chain structure of LLDPE obtained by ethylene in-situ copolymerization with DSC and XRD. *Chinese Science Bulletin*, v. 52, n. 6, p. 736 - 742, 2007.

68. FENG, L.; KAMAL, M. R. Crystallization and Melting Behavior of Homogeneous and Heterogeneous Linear Low-Density Polyethylene Resins. *Polymer Engineering Science*, v. 45, p. 1140 - 1151, 2005.

69. ZHANG, M.; LYNCH, D. T.; WANKE, S. E. Characterization of Commercial Linear Low-Density Polyethylene by TREF-DSC and TREF-SEC Cross-Fractionation. *Journal Polymer Science*, v. 75, p. 960 - 967, 2000.

70. TENG, H.; SHI, Y.; JIN, X. Novel Characterization of the Crystalline Segment Distribution and Its Effect on the Crystallization of Branched Polyethylene by Differential Scanning Calorimetry. *Journal Polymer Science*, v.40, p. 2107 - 2118, 2002.

71. ISLAM, M. A.; HUSSEIN, I. A.; AIQUILLAH, M. Effects of branching characteristics and copolymer composition distribution on non-isothermal crystallization kinetics of metallocene LLDPEs. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 599–610, 2007.

72. MIRABELLA, F. M. Crystallization and Melting of Narrow Composition Distribution Polyethylenes: Investigation and Implications of Crystal Thickening. *Journal Polymer Science*, v. 41, p. 235 - 246, 2003.

73. SARCK, P.; LOFGREN, B. Thermal properties of ethylene/long chain α -olefin copolymers produced by metallocenes. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 97 - 107, 2002.

74. HUSSEIN, A. I.; HAMEED, T.; ABU, B. F.; MEZGHANI, S. K. Miscibility of hexene-LLDPE and LDPE blends: influence of branch content and composition distribution. *Polymer*, v. 44, p. 4665 - 4672, 2003.

75. FENG, L.; KAMAL, M. R. Spherulitic Crystallization Behavior of Linear Low-Density Polyethylene. *Polymer Engineering Science*, v. 45, p. 74 - 83, 2004.
76. PAWELI, S.; TAKEJI, H.; KENJI S.; ARKADIUSZ, G. 'Intermediate phase' in poly(ethylene) as elucidated by the WAXS. *Polymer*, v. 46, p. 513–521, 2005.
77. WILFONG, D. L.; KNIGHT, G. W. Crystallization mechanisms for LLDPE and its fractions. *Journal of Polymer Science*, v. 28, p. 861 – 870, 1990.
78. BAKER, A. M. E.; WINDLE, A. H. Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide-angle X-ray diffraction. *Polymer*, v. 42, p. 667–680, 2001.