

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

ANSELMO ANTONIO DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE MISTURAS DE POLIPROPILENO VIRGEM E REPROCESSADO POR MÚLTIPLAS EXTRUSÕES

PONTA GROSSA
2016

ANSELMO ANTONIO DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE MISTURAS DE POLIPROPILENO VIRGEM E REPROCESSADO POR MÚLTIPLAS EXTRUSÕES

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

PONTA GROSSA
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

O48 Oliveira, Anselmo Antonio de
 Comportamento mecânico e térmico de
 misturas de polipropileno virgem e
 reprocessado por múltiplas extrusões/
 Anselmo Antonio de Oliveira. Ponta Grossa,
 2016.

 103f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio
 Pinheiro.

 1.Reaproveitamento. 2.Reciclagem.
 3.Polipropileno. 4.Extrusão. 5.Degradação.
 I.Pinheiro, Luís Antonio. II.
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Engenharia e Ciência de
 Materiais. III. T.

CDD: 620.192

ANSELMO ANTONIO DE OLIVEIRA

COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE MISTURAS DE POLIPROPILENO VIRGEM E REPROCESSADO POR MÚLTIPLAS EXTRUSÕES

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 31 de agosto de 2016.



Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Convidado: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Convidada: Profª. Drª. Jeanette Beber de Souza
Doutora em Engenharia Civil
Universidade Estadual do Centro-Oeste

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, aquele que é o grande autor, o grande engenheiro, que tudo criou e nos presenteou com o dom da vida.

Agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais pela possibilidade de realização deste trabalho.

Agradeço a meus pais por todo esforço despendido durante minha graduação, para que eu pudesse hoje estar gozando da alegria de conquistar mais esse título. Em especial ao meu Pai José de Oliveira Sobrinho (in memorian), que sempre esteve ao meu lado e que de onde estiver com certeza está muito feliz por mais essa minha conquista.

Agradeço ao meu irmão Reinaldo José de Oliveira, que sempre me incentivou nessa importante caminhada.

Agradeço à minha esposa e filho, Sheila e Pedro, pela paciência e compreensão nos momentos no qual não pude estar com vocês. Considerem esse agradecimento mais que especial. Essa conquista é para vocês!

Agradeço ao meu orientador, Professor Luís Antonio Pinheiro, pelos conselhos, paciência, ensinamentos e apoio nos momentos que precisei. Agradeço também ao amigo Rogério Polak Júnior pela grande ajuda nos ensaios de DSC.

De modo geral, agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram para que essa conquista se tornasse uma realidade na minha vida. A todos, meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

É bem conhecido o largo uso de materiais poliméricos e o proporcional impacto negativo que especialmente os polímeros de “comodities” (PP, PE, PVC, PET, etc) causam quando são descartados no meio ambiente. Isso tem preocupado os cientistas, que cada vez mais desenvolvem tecnologias para o reaproveitamento desses materiais. O mercado de reciclagem para os polímeros termoplásticos encontra-se atualmente em acentuada ascensão. Os materiais são vistos como materiais de propriedades inferiores em relação ao material virgem. Verificou-se neste estudo que o reaproveitamento do polipropileno (PP H301) reprocessado várias vezes por extrusão, quando misturado à resina virgem desse mesmo polímero em diferentes proporções, não afetou negativamente as propriedades mecânicas e térmicas desse polímero. Em regime de tração, quando comparado ao polipropileno virgem, foi observado aumento de 4% na tensão de escoamento, 3% na tensão máxima e 31% na tensão de ruptura. Da mesma forma aconteceu em regime de flexão, com ganhos de 7% e 5% para o módulo de elasticidade e tensão máxima, respectivamente. Propriedades térmicas não sofreram impactos negativos com os múltiplos reprocessos e com a adição do polipropileno reprocessado, com valores semelhantes ao polipropileno virgem. Foi observada uma redução de 12% no grau de cristalinidade das amostras. De modo geral, a adição de polipropileno reprocessado ao polipropileno virgem apresenta-se como uma ótima alternativa para as indústrias de processamento, com vantagens nos âmbitos econômicos e ambientais.

Palavras-chave: reaproveitamento, reciclagem, polipropileno, extrusão, degradação.

ABSTRACT

It is well known the wide use of polymeric materials and the proportional negative impact especially polymers "commodity" (PP, PE, PVC, PET, etc.) because when discarded in the environment. This has worried the scientists, which increasingly develop technologies for the reuse that's materials. The market for recycling their moplastic polymers currently lies in sharp rise. The materials are seen as inferior material properties compared to virgin material. It was found in this study that the reuse of the polypropylene (PP H301) repeatedly reprocessed by extrusion when mixed with virgin resin of the same polymer at different rates, will not negatively affect the mechanical and thermal properties this polymer. In traction system when compared to virgin polypropylene, there was an increase of 4% in yield stress, 3% in maximum stress and 31% in the breakdown stress. Likewise it occurred in bending system, with gains of 7% and 5% for the modulus of elasticity and maximum stress, respectively. Thermal properties did not suffer negative effects with multiple reprocess and with the addition of reprocessed polypropylene, with values similar to virgin polypropylene. A reduction of 12% in the degree of crystallinity of the samples was observed. In general, the addition of polypropylene reprocessed to virgin polypropylene is presented as a great alternative to the process industries, with advantages in economic and environmental spheres.

Keywords: reuse, recycling, polypropylene, extrusion, degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Variação das propriedades dos polímeros com o aumento da massa molar (6)	19
Figura 2 - Representação do arranjo estrutural da cadeia do polipropileno.....	21
Figura 3 - Monômero e Mero do polipropileno (10).....	22
Figura 4 - Representação esquemática da polimerização do polipropileno (11)	22
Figura 5 - Taticidade do polipropileno (10)	23
Figura 6 - Componentes principais de uma extrusora (20)	27
Figura 7 - Esquema do parafuso de um estágio de uma extrusora	28
Figura 8 - Diferentes zonas ao longo da rosca de uma extrusora (20)	29
Figura 9 - Etapas envolvidas na termooxidação do polipropileno, onde PH representa a cadeia polimérica (29)	35
Figura 10 - Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro (35)	40
Figura 11 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas	43
Figura 12 - Esquema de separação de polímeros por diferenças de densidade	43
Figura 13 - Desenho de roscas usadas no processo de extrusão: a) convencional e b) com barreira	47
Figura 14 – Amostras de polipropileno granulado depois de extrudado	51

Figura 15 – Equipamento utilizado nos ensaios de tração e flexão	53
Figura 16 – Equipamento utilizado no ensaio de DSC	55
Figura 17 – Tensão de escoamento em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	58
Figura 18 – Tensão de escoamento em regime de tração de acordo com a concentração	59
Figura 19 – Tensão máxima em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	61
Figura 20 – Tensão máxima em regime de tração de acordo com a concentração	61
Figura 21 – Tensão de ruptura em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	63
Figura 22 - Tensão de ruptura em regime de tração de acordo com a concentração	63
Figura 23 – Módulo de elasticidade em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	65
Figura 24 - Módulo de elasticidade em regime de tração de acordo com a concentração	66
Figura 25 – Tenacidade em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	68
Figura 26 – Tenacidade em regime de tração de acordo com a concentração	68

Figura 27 – Resiliência em regime de tração de acordo com o número de reprocessos	70
Figura 28 – Resiliência em regime de tração de acordo com a concentração.....	70
Figura 29 – Módulo de elasticidade em regime de flexão de acordo com o número de reprocessos	76
Figura 30 – Módulo de elasticidade em regime de flexão de acordo com a concentração	76
Figura 31 – Tensão máxima em regime de flexão de acordo com o número de reprocessos	78
Figura 32 – Tensão máxima em regime de flexão de acordo com a concentração	78
Figura 33 – Temperatura de cristalização de acordo com o número de reprocessos	82
Figura 34 – Temperatura de cristalização de acordo com a concentração.....	82
Figura 35 – Temperatura de fusão de acordo com o número de reprocessos	85
Figura 36 – Temperatura de fusão de acordo com a concentração	85
Figura 37 – Grau de cristalinidade de acordo com o número de reprocessos.....	88
Figura 38 – Grau de cristalinidade de acordo com a concentração.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência da cristalinidade nas propriedades mecânicas do polipropileno (12)	24
Tabela 2 – Composições das amostras.....	52
Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de tração e flexão ...	54
Tabela 4 – Resultados do ensaio de tração para tensão de escoamento	57
Tabela 5 - Resultados do ensaio de tração para tensão máxima	60
Tabela 6 - Resultados do ensaio de tração para tensão de ruptura	62
Tabela 7 - Resultados do ensaio de tração para o módulo de elasticidade.....	64
Tabela 8 - Resultados do ensaio de tração para a tenacidade.....	67
Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração para a resiliência	69
Tabela 10 – Comparativo da tensão de escoamento em tração: número de reprocessos	71
Tabela 11 – Comparativo da tensão máxima em tração: número de reprocessos	71
Tabela 12 – Comparativo da tensão de ruptura em tração: número de reprocessos	71
Tabela 13 – Comparativo do módulo de elasticidade em tração: número de reprocessos	71

Tabela 14 – Comparativo da tenacidade em tração: número de reprocessos.....	72
Tabela 15 – Comparativo da resiliência em tração: número de reprocessos	72
Tabela 16 – Comparativo da tensão de escoamento em tração: concentração	72
Tabela 17 – Comparativo da tensão máxima em tração: concentração	72
Tabela 18 – Comparativo da tensão de ruptura em tração: concentração	73
Tabela 19 – Comparativo do módulo de elasticidade em tração: concentração.....	73
Tabela 20 – Comparativo da tenacidade em tração: concentração.....	73
Tabela 21 – Comparativo da resiliência em tração: concentração	73
Tabela 22 – Resultados do ensaio de flexão para o módulo de elasticidade	75
Tabela 23 - Resultados do ensaio de flexão para a tensão máxima	77
Tabela 24 – Comparativo do módulo de elasticidade em flexão: número de reprocessos	79
Tabela 25 – Comparativo da tensão máxima em flexão: número de reprocessos .	79
Tabela 26 – Comparativo do módulo de elasticidade em flexão: concentração	79
Tabela 27 – Comparativo da tensão máxima em flexão: concentração.....	79
Tabela 28 – Temperaturas de cristalização	81
Tabela 29 – Comparativo da temperatura de cristalização: número de reprocessos	83

Tabela 30 – Comparativo da temperatura de cristalização: concentração	83
Tabela 31 – Temperaturas de fusão	84
Tabela 32 – Comparativo da temperatura de fusão: número de reprocessos	86
Tabela 33 – Comparativo da temperatura de fusão: concentração	86
Tabela 34 – Entalpia de fusão das amostras.....	87
Tabela 35 – Grau de cristalinidade das amostras.....	87
Tabela 36 – Comparativo do grau de cristalinidade: número de reprocessos	89
Tabela 37 – Comparativo do grau de cristalinidade: concentração	89
Tabela 38 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o limite de escoamento em tração.....	90
Tabela 39 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão máxima em tração.....	91
Tabela 40 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão de ruptura em tração.....	92
Tabela 41 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o módulo de elasticidade em tração.....	93
Tabela 42 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tenacidade em tração	93
Tabela 43 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a resiliência em tração	94

Tabela 44 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o módulo de elasticidade em flexão	95
---	----

Tabela 45 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão máxima em flexão	96
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PVC – Policloreto de Vinila

PET – Politereftalato de Etileno

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PE/PA – Blenda polimérica de Polietileno e Poliamida

PPH301 – Polipropileno com índice de fluidez de 10,0 g/10 min.

EVA – Acetato de Vinila

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

T_c – Temperatura de cristalização

ΔH_m – Entalpia de fusão

ΔH_c – Entalpia de cristalização

X_c – Grau de Cristalinidade

UV – Ultravioleta

DSC – Calorimetria Exploratória de Varredura

FTIR – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

ppm – Partes por milhão

% - Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	CONCEITO DE POLÍMEROS	19
3.2	POLIPROPILENO	20
3.2.1	Estrutura, morfologia e propriedades do polipropileno	20
3.2.2	Processamento de materiais poliméricos	26
3.3	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	31
3.3.1	Degradação mecânica	31
3.3.2	Degradação térmica	32
3.3.3	Degradação oxidativa	33
3.3.4	Degradação por despolimerização	33
3.4	DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO NO PROCESSO DE EXTRUSÃO	34
3.4.1	Termooxidação	34
3.4.2	Degradação termomecânica	37
3.5	RECICLAGEM DE POLÍMEROS	38
3.5.1	Metodologias de reciclagem de polímeros	41
3.5.1.1	Reciclagem mecânica	42
3.5.1.2	Reciclagem química	47
3.5.1.3	Reciclagem energética	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	MATERIAL	51
4.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	51
4.3	MÉTODOS DE ANÁLISE	53
4.3.1	Estudo das Propriedades Mecânicas	53
4.3.2	Estudo das Propriedades Térmicas	54
4.3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
4.3.3	Verificação Estatística dos Dados	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57

5.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	57
5.1.1 Limite de Escoamento.....	57
5.1.2 Tensão Máxima (Limite de Resistência à Tração)	60
5.1.3 Tensão de Ruptura.....	62
5.1.4 Módulo de Elasticidade	64
5.1.5 Tenacidade.....	66
5.1.6 Resiliência.....	69
5.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	74
5.2.1 Módulo de Elasticidade em Regime de Flexão	75
5.2.2 Tensão Máxima em Regime de Flexão.....	77
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	80
5.3.1 Temperatura de Cristalização (T _c)	81
5.3.2 Temperatura de Fusão (T _m)	84
5.3.3 Entalpia de fusão (ΔH_m) e Grau de Cristalinidade (XC)	86
5.4 TESTE ESTATÍSTICO DE TUKEY.....	90
6 CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

Atualmente está sendo dada muita ênfase à preservação e conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Entre os diversos danos causados ao meio ambiente, um está relacionado com os resíduos plásticos. Esses resíduos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos. Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes da não utilização desses resíduos.

Os plásticos são materiais muito resistentes à degradação no meio ambiente, sendo necessário, para muitos deles, mais de cem anos para que ocorra a degradação total do material. Esse fato, aliado ao alto volume destes resíduos, faz com que ocupem vastos espaços no ambiente por um longo tempo. Com o crescente uso desses materiais tem-se um agravamento dos problemas ambientais, prejudicando, inclusive, o tempo de vida útil dos locais de destino do lixo, como por exemplo, dos aterros sanitários. Assim, a reciclagem é a forma de recuperação que mais tem concentrado esforços no âmbito empresarial e governamental, ou seja, é uma das maneiras de tornar a longa vida dos plásticos uma característica útil para as empresas e saudável para a sociedade e o meio ambiente (1).

O aumento do custo das resinas plásticas, pressionado pelas constantes flutuações do preço do petróleo no mercado internacional, tem estimulado as pesquisas em reciclagem de polímeros. Normalmente, o preço do plástico reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem. Portanto, a substituição da resina virgem pela reciclada traz benefícios de redução de custo e aumento da competitividade, além de auxiliar na preservação ambiental (2).

A reciclagem é essencial para a reutilização dos recursos aplicados nas indústrias e existe um crescente interesse nas atividades relacionadas à proteção ambiental. Destaca-se a indústria automobilística como grande mercado consumidor de plásticos, onde existe um crescente interesse na substituição de peças metálicas ou outros materiais por peças de plásticos. Pesquisas de inovação tecnológica da indústria automobilística utilizando-se desse material são as que mais crescem.

O polipropileno (PP) é um polímero de destaque nesse setor por apresentar versatilidade suficiente para assumir um grande número de aplicações do plástico. Por exemplo, o painel dianteiro de muitos carros é construído utilizando três resinas plásticas, uma com elevada dureza que serve de esqueleto, outra para fazer o painel de instrumentos mais atrativo, e uma terceira, de um material mais macio, para promover aos passageiros um toque especial mais agradável. O polipropileno pode ser produzido para executar essas três funções sem perda de desempenho. Então o painel pode ser reciclado sem que seja necessário primeiro identificar e separar os componentes plásticos (3). Outro exemplo de aplicação de PP na indústria automobilística é na confecção de pára-choques. Os pára-choques são relativamente fáceis de serem reciclados devido às suas dimensões, sendo prática comum, na indústria de fabricação de pára-choques, a utilização de uma porcentagem de até 10% de material reciclado, misturado ao virgem. Este limite de reciclado é permitido pelos compradores que alegam não interferir nas propriedades mecânicas exigidas em normas específicas adotadas pelas empresas (4).

Mano (5) afirma que os materiais descartados de alta qualidade despertam cada vez mais interesse para reciclagem. Os plásticos de embalagens alimentícias, assim como peças descartadas de grandes dimensões, provenientes da indústria automotiva, são exemplos desses materiais.

A partir destas considerações, este trabalho tem o intuito de apresentar uma proposta de estudo que contribuirá positivamente para as condições de reutilização e reprocessamento do polipropileno, através da análise das propriedades mecânicas e térmicas da mistura em diferentes proporções de polipropileno reprocessado por extrusão com o polipropileno virgem, comparando as propriedades obtidas com as correspondentes do polipropileno virgem.

2 OBJETIVOS

- Analisar as propriedades mecânicas e térmicas da mistura em diferentes proporções (25, 50, 75 e 100%) de PP reprocessado por extrusão (1, 2, 5 e 10 vezes) com o polipropileno virgem, comparando as propriedades obtidas com as correspondentes do polipropileno virgem;
- Criar um protocolo/padronização sobre o percentual de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem, com base nos resultados obtidos.

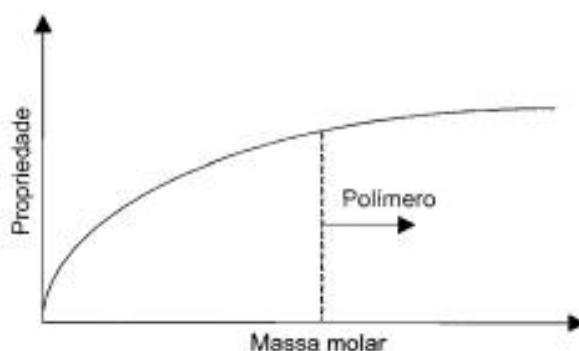
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONCEITO DE POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, sua massa molar. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar é de se esperar uma grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Estas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. A Figura 1 apresenta de forma esquemática a variação de uma propriedade física geral (por exemplo, T_g) com o aumento da massa molar. A variação é assintótica (crescente, como apresentado, ou decrescente) tendendo para um valor que normalmente é o usado para referenciamento.

Figura 1 - Variação das propriedades dos polímeros com o aumento da massa molar (6)



Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer a reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade dois. A bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas (6).

3.2 POLIPROPILENO

O polipropileno, desde sua introdução em 1954, tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, tanto que em 1995, já foi o segundo termoplástico mais consumido no país. No ano de 2006, a demanda por esse material teve um crescimento quase duas vezes maior em comparação ao que foi alcançado pelas outras resinas, o que é justificado pelo fato do polipropileno ser um material versátil, reciclável e fácil de incinerar. Além disso, ele já começou a ser aplicado em não tecidos, devido às suas características estruturais e suas propriedades mecânicas, o que o faz gradualmente suplantando outros materiais na produção de embalagens, componentes para montagem de automóveis, produção de celulares, DVDs e eletrodomésticos de pequeno porte.

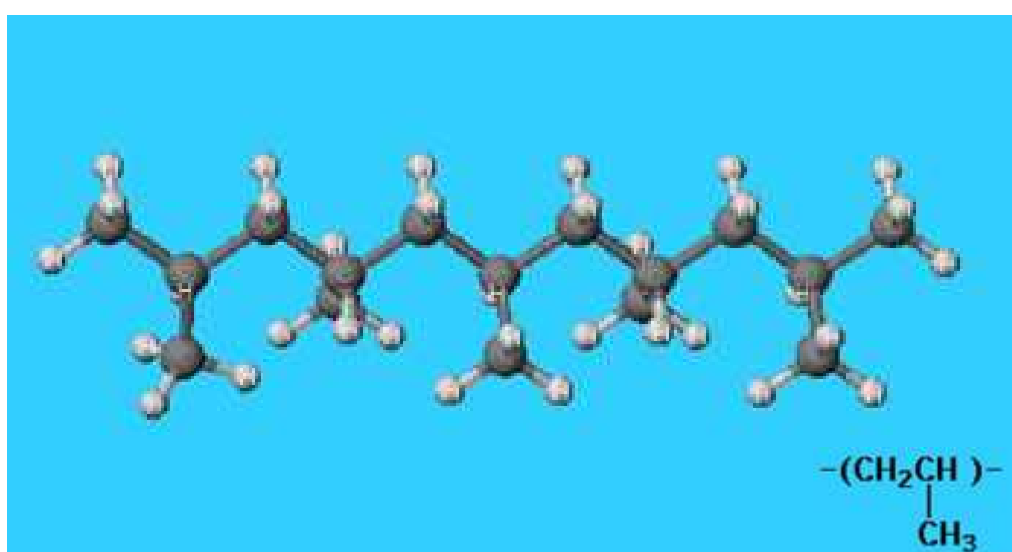
Esse polímero é um tipo de resina plástica semicristalina, que pode ser moldada usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico. É um polímero produzido através do monômero propeno ou propileno (C_3H_6), e as suas macromoléculas podem conter milhares de unidades monoméricas. Durante a sua produção é utilizado um catalizador estereoespecífico formando cadeias longas. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada (7).

3.2.1 Estrutura, morfologia e propriedades do polipropileno

O polipropileno é um dos polímeros mais usados e mais versáteis em aplicação na indústria de polímeros. O material foi desenvolvido no início dos anos 1950, usando catalisadores tipo Ziegler e desde então ganhou enorme atenção

comparado a outros polímeros, que não abrangem a sua versatilidade nas propriedades físicas quanto à sua facilidade de fabricação e sua utilização em várias aplicações (8). Desde o desenvolvimento do polipropileno a sua produção e uso têm experimentado espetacular progresso. Uma das razões para a boa aceitação do PP comercial é porque o mercado requer produtos com qualidade de “plástico de engenharia” a preços dos materiais *commodities* (9). A Figura 2 apresenta o arranjo estrutural da cadeia do polipropileno.

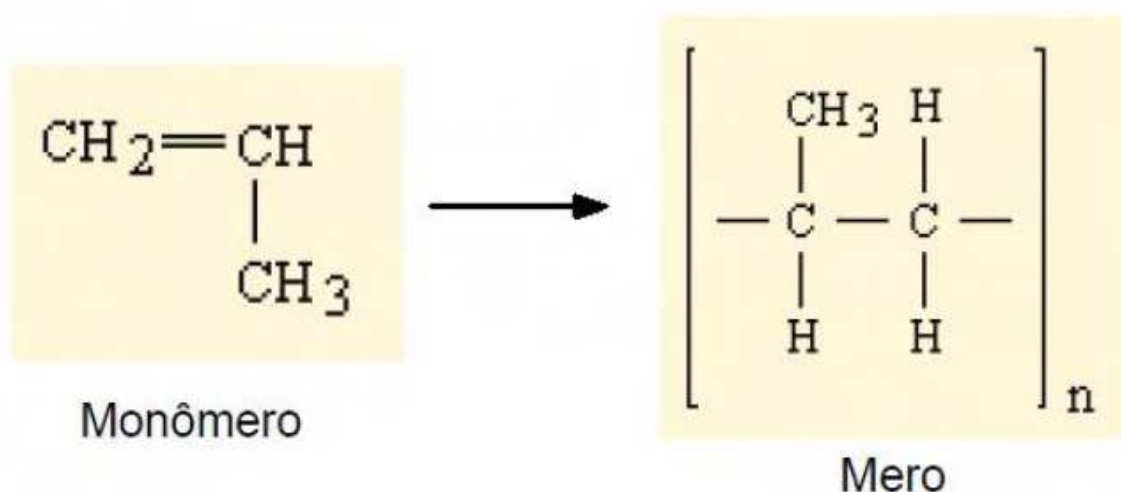
Figura 2 - Representação do arranjo estrutural da cadeia do polipropileno



O polipropileno compete continuamente com outros polímeros de engenharia. Processos modernos de polimerização garantem o controle da massa molar e de estruturas moleculares durante a transformação. Catalisadores altamente ativos garantem o controle de reatores para a produção de PP granulado, esféricos, polimerização em fase gasosa e de reatores para blendas.

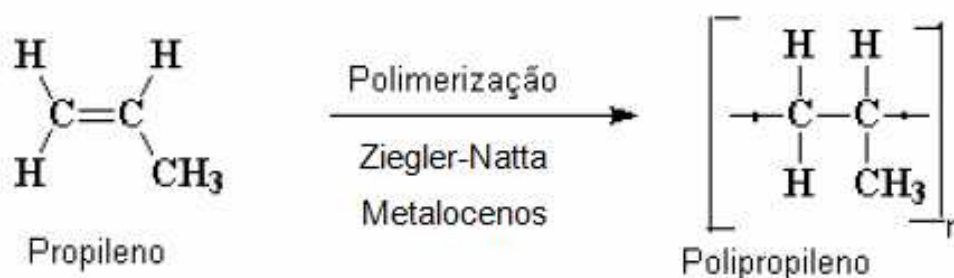
O polipropileno é um polímero sintetizado a partir do gás propeno (seu principal monômero) e pertence à classe das poliolefinas que inclui os polietilenos. A Figura 3 apresenta o monômero e o mero do PP. É um polímero semicristalino (com 50 a 60% de cristalinidade) e de cadeias essencialmente lineares. O polipropileno por suas características oferece um excelente balanço de propriedades e entre estas se destacam: elevada relação resistência/peso, ótimo balanço entre rigidez e tenacidade, boa resistência ao fissuramento por tensão sob ação ambiental (stress cracking), resistência a altas temperaturas, elevada dureza superficial e brilho.

Figura 3 - Monômero e Mero do polipropileno (10)



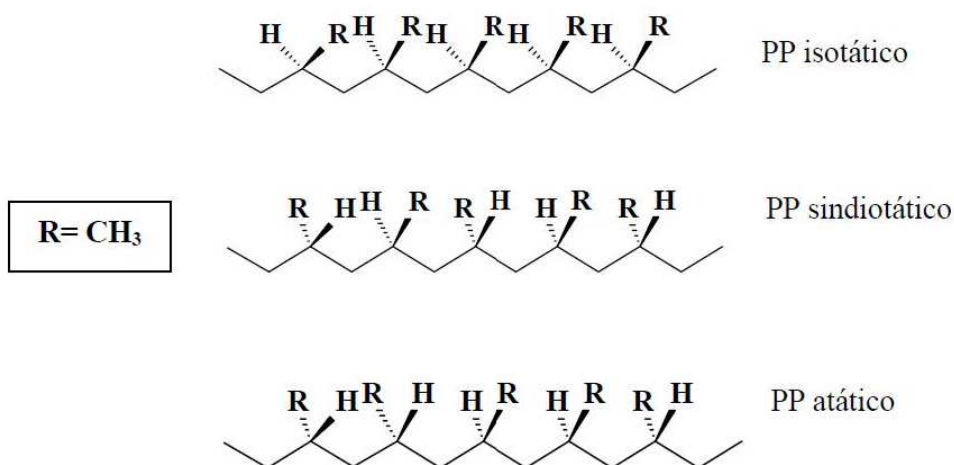
A reação de polimerização do polipropileno é um processo de baixa pressão que utiliza catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocênico, conforme mostrado na Figura 4. A catálise pode ocorrer em uma mistura de hidrocarbonetos para facilitar a transferência de calor. A reação é realizada em bateladas ou em reatores contínuos operando a temperaturas entre 50 e 80°C e pressão variando entre 5 a 25 atm.

Figura 4 - Representação esquemática da polimerização do polipropileno (11)



Durante a polimerização do PP seus monômeros podem apresentar dois arranjos estereorregulares, um onde os centros quirais têm a mesma configuração (os grupos metila se situam no mesmo lado do plano da cadeia principal) denominado polipropileno isotático e outro com configuração oposta denominado polipropileno sindiotático, ou ainda se não apresentar nenhuma estereorregularidade ao longo de suas cadeias pode ser classificado como polipropileno atático, como são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Taticidade do polipropileno (10)



Quanto maior for a taticidade (regularidade) maior o grau de cristalinidade, ou seja, maior será a resistência mecânica, a rigidez e densidade e menor será a tenacidade e ductibilidade. As proporções de segmentos isotático, sindiotático e atático no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. A grande maioria dos polímeros de PP são predominantemente isotáticos com pequenas quantidades de segmentos atáticos (12).

Há uma complexidade na definição da estrutura morfológica do PP, uma vez que esta é composta por quatro tipos de esferulitos. O tipo da estrutura cristalina formada e o seu tamanho – estas dependentes da taxa de nucleação e taxa de crescimento dos cristais – definirão o conjunto de propriedades físicas do polímero. A razão entre as taxas citadas acima pode ser controlada variando a velocidade de resfriamento e pela incorporação de agentes nucleantes. De maneira geral, estrutura cristalina menor resulta aumento na resistência à flexão e na transparência e redução na rigidez e na resistência térmica (13).

O polipropileno é o polímero de menor densidade ($0,90 \text{ g/cm}^3$) entre os termoplásticos mais comuns. Portanto, uma peça moldada em polipropileno será mais leve, de forma que um maior número de peças pode ser produzido com uma mesma massa de matéria-prima.

É altamente resistente à ação de solventes e de produtos químicos, orgânicos e inorgânicos. Com raras exceções, exposto a 121°C por seis meses, o PP sofre pouquíssimas ou até mesmo nenhuma alteração. O PP é extremamente resistente à umidade e tem permeabilidade muita baixa ao vapor de água. A resis-

tência à permeação de solventes orgânicos, por sua vez, depende da natureza do solvente, já que para cada tipo haverá uma taxa de permeação do PP. Os polipropilenos resistem a ataques químicos e não são afetados por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas. Não são atacados pela maioria dos agentes químicos de natureza orgânica. Entretanto, são atacados por compostos halogenados, por ácido nítrico fumegante e por outros agentes oxidantes ativos, além de serem também atacados por hidrocarbonetos aromáticos e cromados, em altas temperaturas.

As propriedades mecânicas são parâmetros ou características do material que determinam sua resposta a esforços mecânicos sofridos. A natureza dessa resposta depende da temperatura e do tempo, bem como da estrutura do material, do peso molecular e das condições do ensaio e da preparação da amostra (14). De acordo com Yonn et al (15) as propriedades mecânicas do polipropileno podem ser consideradas amplas devido a sua cristalinidade: com um relativamente alto ponto de fusão, a fase cristalina retém resistência mecânica a altas temperaturas. Em baixas temperaturas o polipropileno é limitado pela sua fragilização na temperatura de transição vítrea (T_g), onde as regiões amorfas se tornam vítreas. Para evitar tal fragilidade, o polipropileno é normalmente copolimerizado com o etileno. São apresentadas na Tabela 1 várias propriedades mecânicas e a sua dependência da cristalinidade.

Tabela 1 - Influência da cristalinidade nas propriedades mecânicas do polipropileno (12)

PROPRIEDADE	AUMENTANDO A CRISTALINIDADE
Resistência ao Escoamento	Aumenta
Elongação à Quebra	Diminui
Fluência	Diminui
Dureza	Aumenta
Fluidez	Não se altera
Inchamento	Não se altera
Resistência do Fundido	Não se altera
Temperatura de Distorção a Quente	Aumenta

Castro & Vargas (16) acreditam que, em consequência do seu bom desempenho, o papel das indústrias petroquímicas produtoras de polipropileno deixa

de centralizar suas atenções apenas na produção e passa, também, a desenvolver novas tecnologias e aditivos, que aprimorem e melhorem as propriedades do produto, visando agregar valor e satisfazer o cliente.

Uma alternativa para o aprimoramento das propriedades do polipropileno baseia-se na modificação da estrutura molecular do polipropileno pela introdução de comonômeros na cadeia. Assim, torna-se possível a obtenção de polímeros com diferentes propriedades físicas. A copolimerização é utilizada para modificar a cristalinidade do polímero de maneira controlada, introduzindo irregularidades na macromolécula. Melhores propriedades são obtidas com a distribuição homogênea das moléculas de comonômero ao longo da cadeia polimérica. A copolimerização do propeno com outra olefina, usualmente eteno ou buteno, resulta em um polímero com baixa temperatura de fusão e alta flexibilidade, aumentando assim a resistência ao impacto (17).

De acordo com Abreu (18), o polipropileno é um material pouco tenaz com baixa resistência ao impacto. Para possibilitar a sua aplicação em alguns casos, é necessário, portanto, a adição de modificadores de impacto, os elastômeros, gerando uma fase elastomérica tornando-o economicamente viável, com resultados altamente satisfatórios. O autor reitera que, as características citadas tornam as misturas de polímeros materiais extremamente interessantes para numerosas aplicações, tais como na indústria automobilística e na indústria de embalagens.

O polipropileno é aditivado visando sua estabilização, protegendo-o contra a degradação durante o processamento e à manutenção das propriedades dos produtos finais ao longo de sua vida útil. A temperatura de fusão é relativamente alta (167°C), permitindo que este seja utilizado continuamente até a temperatura de 104°C. A vida útil de peças fabricadas com polipropileno pode atingir cinco anos a 120°C e vinte anos a 90°C. Para aumentar a vida útil e a faixa de temperatura de uso, um sistema antioxidante é incorporado, porém quando o uso for em ambiente úmido e em altas temperaturas, pode ocorrer extração de antioxidante, diminuindo a vida útil do polipropileno.

Muitos polímeros em seu estado natural, não aditivados com estabilizantes à radiação ultravioleta (UV), apresentam, quando expostos à luz solar, rápida e acentuada degradação superficial. Essa degradação leva a uma significativa perda das propriedades mecânicas como resistência à tração, alongamento e resistência ao impacto. A degradação do polímero tem início com a ação energética da radia-

ção UV. Para aumentar a resistência do polipropileno à radiação, podem ser incorporados aditivos estabilizantes ou pigmentos. O aumento da resistência à radiação vai depender da concentração e do tipo de estabilizante utilizado.

3.2.2 Processamento de materiais poliméricos

São utilizados diversos processos para transformar os granulados de *pellets* de plástico em produtos de várias formas, tais como seções extrudadas, tubos ou peças acabadas, dependendo principalmente do tipo de plástico, se é um termoplástico ou um termofixo, e da aplicação desejada.

Os termoplásticos são normalmente aquecidos até amolecerem e em seguida moldados antes de se resfriarem. Por outro lado os termofixos utilizam um processo que permite a ocorrência de uma reação química que conduza à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, originando um material polimérico reticulado. A polimerização final neste caso pode ocorrer por aplicação de calor e/ou pressão ou por ação de um catalisador à temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas.

Dentre os vários processos de transformação de termoplásticos, os mais conhecidos são os de extrusão, moldagem por injeção, termoformação e rotomoldagem. O processo de extrusão será tratado mais detalhadamente em virtude de ser o processo utilizado para realizar a mistura do polipropileno reprocessado com o polipropileno virgem.

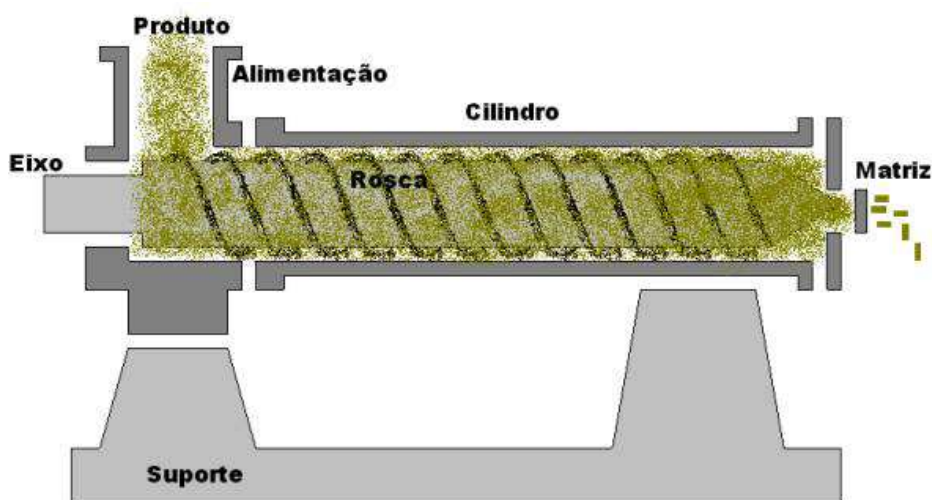
A extrusão é o método atual utilizado no processamento de termoplásticos. Os produtos obtidos pelo processo de extrusão incluem tubos, varões, filmes, folhas e formas de muitos tipos. A máquina de extrusão serve também para produzir blendas de materiais poliméricos, para produção de formas primárias e na recuperação de desperdícios de materiais termoplásticos.

O processo de extrusão é realizado em um equipamento conhecido como extrusora, onde a resina termoplástica é introduzida num cilindro aquecido e o material plástico amolecido é forçado a passar através de uma abertura (ou aberturas) numa matriz cuidadosamente projetada, obtendo-se formas contínuas. Depois de sair da matriz a peça extrudada deve ser arrefecida abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de água (19).

Existem extrusoras com uma única rosca (monorosca) e extrusoras de dupla rosca. As descrições a seguir dizem respeito à extrusoras de única rosca, pois este foi o modelo de extrusora utilizado na mistura das resinas reprocessadas e virgem.

A extrusora é formada pelos seguintes componentes, conforme demonstrado na Figura 6:

Figura 6 - Componentes principais de uma extrusora (20)



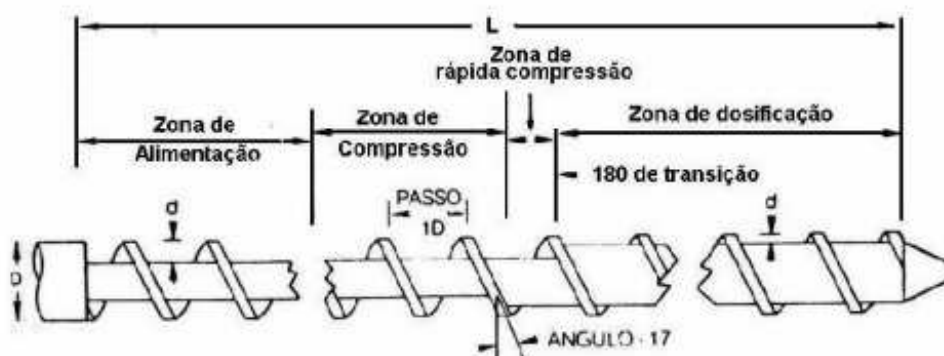
a) Funil de alimentação (silo): contém uma grande quantidade de matéria-prima na forma de pó ou pellets, que é alimentado por ação da gravidade sobre a superfície superior do parafuso exposto que continuamente força o material no cilindro entre os passos da rosca.

b) Cilindro: normalmente aquecido para fundir o polímero e de diâmetro interno constante, com paredes grossas para suportar altas pressões. Um ou mais elementos de aquecimento são colocados em torno do lado externo do cilindro. O cilindro cobre o comprimento inteiro do parafuso a partir do funil, onde seu lado superior é ajustado ao funil à outra extremidade onde ele afina, com a única abertura sendo pela matriz. O diâmetro interno do cilindro varia de $\frac{3}{4}$ a 24 polegadas.

c) Rosca: a rosca é o veículo onde a matéria prima viaja. A forma da rosca juntamente com a sua rotação determina a velocidade que a matéria prima se move e a pressão aplicada no cilindro. A rosca é chamada assim porque geralmente sua forma é a da espiral de um parafuso. A rosca é constituída em aço-liga com exce-

lente resistência térmica, corrosão, torção e flexão. A rosca é a parte principal de uma extrusora, tendo a função de fazer com que o material polimérico avance para a matriz e o misture convenientemente. Deve apresentar comprimento suficiente para fundir (amolecer) e reduzir a viscosidade do material. A geometria da rosca muda para cada polímero. Esta diferença de geometria ocorre porque os termoplásticos diferem entre si, tanto nas propriedades térmicas (capacidade calorífica, calor latente de fusão, temperatura de fusão cristalina e temperatura de transição vítrea), quanto nas propriedades reológicas (curvas de fluxo e viscosidade) e propriedades mecânicas (dureza, resistência à compressão, etc.). Desta maneira, conclui-se que é quase impossível ter-se uma mesma rosca capaz de trabalhar satisfatoriamente para qualquer tipo de material. O diâmetro do centro do parafuso é determinante da pressão no cilindro. A razão L/D é a característica utilizada para descrever o tamanho da rosca. O L é o comprimento total do parafuso, enquanto D é o diâmetro interno do cilindro. As extrusoras mais curtas têm uma razão de 12 e as mais longas 42. A Figura 7 ilustra um esquema de um parafuso de um estágio de uma extrusora.

Figura 7 - Esquema do parafuso de um estágio de uma extrusora



Onde: D – Diâmetro da rosca;

d – altura do filete ou profundidade do canal;

l – passo do parafuso;

L – comprimento da rosca

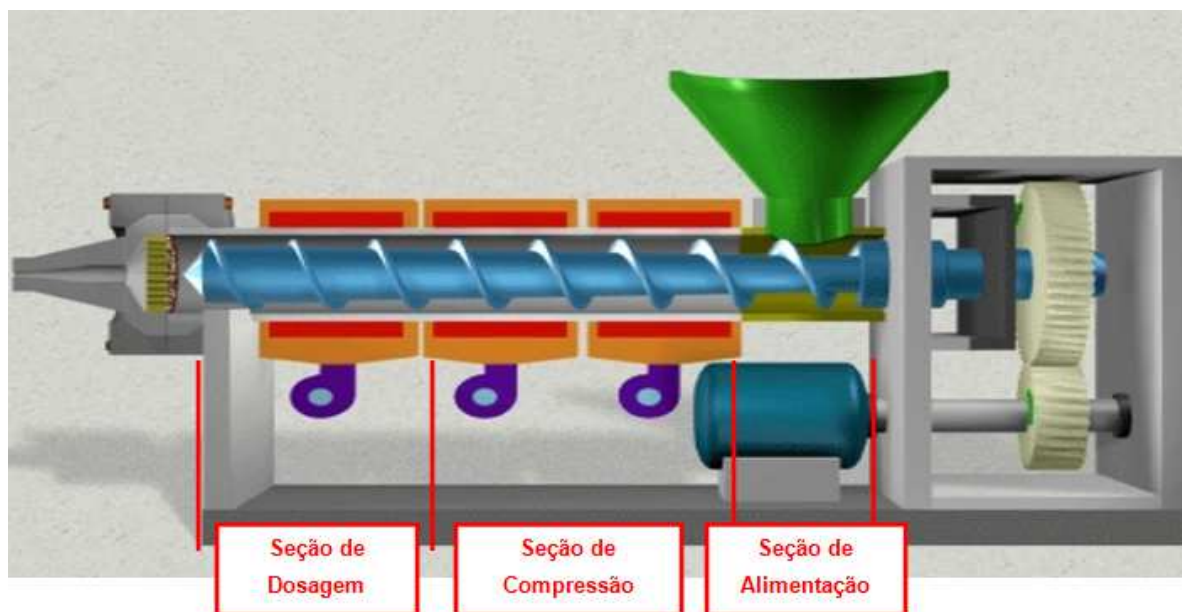
d) Matriz: a matriz tem uma abertura na forma da seção transversal do produto final que se pretende alcançar. A matriz tem que ser capaz de suportar altas temperaturas e pressões exercidas sobre ela pelo polímero que está sendo forçado a passar através dela. O polímero adota a forma do canal de fluxo da matriz. A pressão e-

xercida na cabeça da matriz depende das propriedades do polímero, da sua temperatura, da forma da matriz e da taxa de fluxo através da matriz. A maioria dos polímeros experimenta alguma forma de inchamento na saída da matriz, que precisa ser contabilizado (21).

Os polímeros usados são tipicamente termoplásticos e são fundidos por calor dentro do cilindro. A maioria dos polímeros usados em extrusões são termoplásticos de alta massa molar e por natureza são altamente viscosos quando fundidos.

Devido à ação cisalhante inerente ao mecanismo de alimentação por rosca, o processo divide, aquece e funde o extrudante. A rosca de um estágio é constituída de três zonas distintas, cada qual com suas funções específicas: alimentação, compressão e dosagem. Essas zonas estão representadas na Figura 8 abaixo.

Figura 8 - Diferentes zonas ao longo da rosca de uma extrusora (20)



Na zona de alimentação, a rosca possui sulcos profundos, pois a intenção é apenas aquecer o material próximo ao seu ponto de fusão e transportá-lo para a próxima zona. Na zona de compressão existe uma diminuição progressiva dos sulcos da rosca, comprimindo o material contra as paredes do cilindro promovendo sua plastificação. Na zona de dosagem, os sulcos da rosca são continuamente rasos, fazendo com que exista uma mistura eficiente do material e a manutenção da vazão através da pressão gerada. Ao final do cilindro o material é forçado contra

uma matriz, onde tomará a forma do produto final. A partir desse ponto o processo segue um rumo diferente de acordo com o produto a ser fabricado (20).

Além da função específica de cada zona, a relação entre L/D do parafuso (rosca) de extrusão influencia o processo de mistura e produtividade de uma extrusora. As roscas se classificam, frequentemente, pela sua taxa de compressão. A razão entre a profundidade do canal (altura do filete) das seções de alimentação e dosagem é chamada de razão ou relação de compressão. Normalmente, a zona de alimentação é maior para polímeros cristalinos, já que estes requerem maior calor para fundir. A zona de compressão geralmente possui 50% do comprimento total do parafuso.

Segundo Bretas e D'Ávila (22), como regras gerais, pode-se estabelecer que:

- Polímeros mais estáveis ao calor podem utilizar canais mais rasos, facilitando a homogeneização, porém levam mais tempo para aquecer;
- Polímeros mais viscosos podem utilizar canais mais profundos;
- Canais rasos significam melhores mistura, mas maior geração de calor pelo atrito e, conseqüentemente, maiores temperaturas do material amolecido ou fundido;
- Canais profundos produzem maiores mudanças na vazão, provocadas pelas alterações na pressão.

Devido à combinação das naturezas elásticas e viscosas dos polímeros há alguma recuperação do polímero após a matriz. Assim, o polímero incha após a passagem pela matriz, na tentativa de recuperar a sua forma original, no cilindro. De fato, o produto final da extrusão não é do tamanho da passagem da matriz, mas sim maior. Isto precisa ser planejado de forma que o produto final seja do tamanho desejado. Os fatores que afetam o inchamento são: tipo do polímero, distribuição de massa molar, temperatura, taxa de cisalhamento e cargas presentes.

Os produtos podem ser formados por seções transversais sólidas ou ocas. Os produtos de seção sólida, tais como ângulos, varetas ou fios, são predominantemente feitos num processo controlado de maneira muito uniforme. O cilindro é mantido numa temperatura constante para prover um fundido de características homogêneas, a velocidade da rosca é também constante, resultando em taxa de fluxo uniforme. Para condições bem controladas, o inchamento também é constante e um produto de dimensões consistentes pode ser produzido.

Produtos com secção transversal oca, tais como tubos, canos e canais são também extrudados. Isto requer normalmente o uso de um mandril (ou alma) em torno do qual a alimentação é moldada. Eles são colocados próximo do fim do parafuso por meio de braços ou por uma restrição na alimentação para passagem de apenas uma fração de circunferência com o resto sendo preenchido pelo suporte.

3.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Pospisil (23), no estudo da reestabilização de plásticos pós-consumo, afirma que novas estruturas são formadas durante o processamento, envelhecimento térmico e/ou causadas por intempéries nos plásticos e estas diferenciam os de origem pós-consumo e os virgens. Mudanças irreversíveis em nível molecular e morfológico tomam parte, alterando as propriedades físico-mecânicas. São mudanças induzidas quimicamente, termomecanicamente e por radiação.

A temperatura, tempo e/ou tensão mecânica, oxigênio, radiação, impurezas diversas (resíduos da polimerização, agentes contaminantes orgânicos e inorgânicos e umidade) tornam a degradação dos termoplásticos proeminente e inevitável. De forma isolada, as poliolefinas apresentam resistência insatisfatória quanto a intempéries. O resultado da exposição dos termoplásticos às condições ambientais, combinadas com um ou mais agravantes, são a perda da resistência mecânica, a fragilização (aumento no módulo de elasticidade), a descoloração, a escamação, a fadiga mecânica por estresse cíclico térmico e a quebra por tensão associada a um fluido, chamada de *stress cracking* (24).

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (25). De acordo com o exposto acima podemos classificar a degradação de polímeros em:

3.3.1 Degradação mecânica

A iniciação da degradação de polímeros por esforço mecânico, ou por aplicação de uma tensão mecânica, é uma questão com um sentido bastante amplo,

pois compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até as modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento. A resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica dependerá da sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão, da temperatura e da história de processamento do polímero. Quando houver aquecimento para aumentar a fluidez do polímero teremos os efeitos termomecânicos que ocorrem principalmente durante o processamento por extrusão, injeção, calandragem ou fiação. No caso do processamento por extrusão é esperado que se forme macrorradicais como consequência do cisalhamento imposto pela rosca.

A degradação mecânica é representada então de forma genérica pelas mudanças químicas induzidas por esforços de cisalhamento, independentemente da temperatura. O esforço mecânico causará fratura em operações de mistura a frio, moagem ou mastigação. Pode ocorrer também durante operações de modificação da forma de um artefato polimérico, como corte, serragem, furação ou usinagem. Também ocorre em alguns tipos específicos de aplicações, nas quais o material polimérico é submetido durante todo o tempo a uma tensão mecânica, por exemplo, a tensão sobre os filetes da rosca de uma tampa de recipiente.

3.3.2 Degradação térmica

Do ponto de vista da estabilidade térmica, os polímeros orgânicos se comportam de maneira muito diferente de materiais inorgânicos como silicatos, por exemplo, que são estáveis até 2000 a 3000 °C. Os polímeros orgânicos apresentam temperaturas de utilização muito mais baixas, na faixa de 100 a 200 °C, no máximo. A sensibilidade térmica dos polímeros provém do fato de que estes são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300-850 KJ mol⁻¹. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo.

As interações inter e intramoleculares também irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, à sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica, o inverso causará uma degradação superficial. A mobilidade das ma-

cromoléculas a uma determinada temperatura também afetará sua estabilidade térmica naquela temperatura. A mobilidade das macromoléculas será afetada igualmente pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado (25). Acima da temperatura de transição vítrea (T_g) o polímero começa apresentar variações dimensionais e se exposto por longos períodos ao calor desencadeia-se lentamente o processo termooxidativo com alterações de cor, perda de massa, despolimerização e consequente redução de propriedades físicas do material (6).

Outro fator que afeta a dissipação de energia térmica é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou do número de ramificações na cadeia. Maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e a uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas (25).

3.3.3 Degradação oxidativa

As poliolefinas estão sujeitas há uma das principais formas de deterioração quando da presença do oxigênio – as transformações oxidativas. O processo oxidativo torna-se agravado em altas temperaturas, processos de mistura, incidência de UV e pelas moléculas destes conterem insaturações e/ou carbonos terciário, sendo estes agravantes responsáveis pela redução da massa molar com consequências perturbadoras no processamento e nas propriedades. As novas estruturas oxigenadas (radicais peroxilas e alcóxis) formadas entre os radicais livres e o oxigênio presentes são proporcionais ao tempo de processo e estes contêm propriedades termo-iniciadoras e fotossensíveis. Como consequência elas aumentam a taxa de oxidação no meio onde são geradas.

3.3.4 Degradação por despolimerização

Esse processo acontece devido à combinação de efeitos mecânicos e térmicos (efeito termomecânico). Por exemplo, durante a extrusão do poliestireno (PS) sempre se sente o odor adocicado do monômero estireno, liberado por rea-

ções de despolimerização. Desta forma, o perfil de temperaturas, o desenho da rosca e o tempo de residência serão de primordial importância para definir se o poliestireno terá uma diminuição ou não da massa molar depois do processamento. A grande diferença nestes casos de despolimerização é que, como essa reação se inicia preferencialmente nas extremidades da cadeia, a redução de massa molar será muito menor (25).

3.4 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO NO PROCESSO DE EXTRUSÃO

A degradação proporciona mudanças nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais poliméricos. Mudanças nas propriedades do polipropileno podem ser originadas por degradação térmica durante o processamento ou até mesmo as características geométricas da rosca da extrusora podem acelerar o processo de degradação do polímero (26). Em contraste com outras poliolefinas, a cisão de cadeias afeta preferencialmente as maiores macromoléculas do polipropileno, reduzindo o tamanho médio de cadeias (6). Esse fenômeno conduz à redução da distribuição de massa molar e pode ser usado na degradação controlada do polímero em processo de extrusão reativa na presença de peróxidos orgânicos para a geração de radicais livres. A influência de mudanças químicas nas propriedades do polímero pode ser minimizada pela adição de sistemas estabilizadores, como o CaCO_3 e compostos fenólicos em diferentes concentrações, que protegem do calor, ultravioleta e da exposição a diversos meios (27).

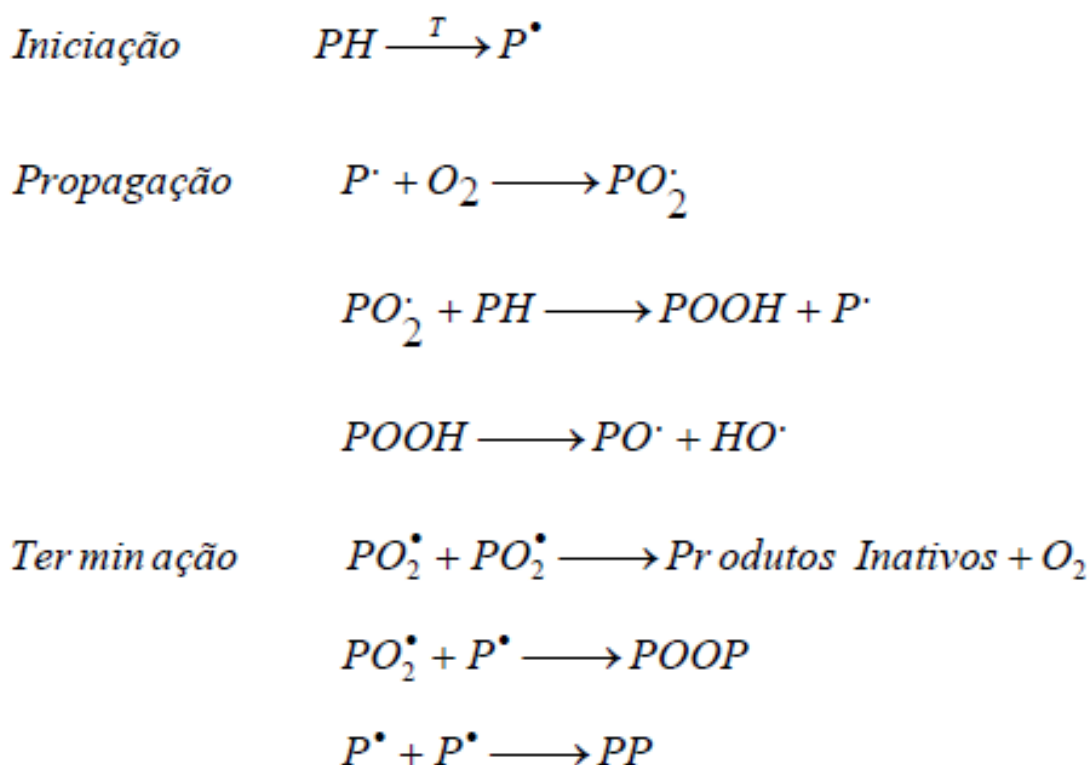
3.4.1 Termooxidação

A temperatura é importante em todas as fases do processamento, por influenciar o aquecimento e resfriamento do material. Se a temperatura de processamento for muito baixa, o material apresenta alta viscosidade com consequente maior tensão de cisalhamento, o que leva a fratura na massa fundida e má aparência do produto final. Por outro lado, quando altas temperaturas de processamento são usadas, ocorrem oxidação e cisão das cadeias na presença de O_2 , causando a degradação do material.

O polipropileno quando submetido a altas taxas de cisalhamento, alta temperatura e/ou radiação ultravioleta (UV) sofre alterações estruturais significativas,

normalmente acompanhadas por perdas de propriedades físicas e mecânicas. O método mais usual de inibir temporariamente os efeitos dos diferentes agentes degradantes é pelo emprego da estabilização por aditivação, denominado também como estabilização externa. Segundo Bart (28) um aditivo é uma substância que é incorporada ao polímero visando alcançar um efeito técnico no produto final, sendo considerado como parte essencial deste. Antioxidantes são um dos exemplos de aditivos utilizados no polipropileno, empregados quando se deseja aumentar a resistência térmica do polímero. O mecanismo de degradação termooxidativa do polipropileno ocorre por reações em cadeia via radicais livres, conforme mostrado na Figura 9:

Figura 9 - Etapas envolvidas na termooxidação do polipropileno, onde PH representa a cadeia polimérica (29)



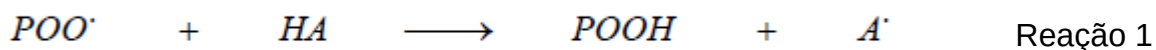
Este mecanismo básico consiste de uma etapa de iniciação onde um átomo de hidrogênio é removido da molécula do polímero promovendo a formação de um macrorradical livre. A remoção do átomo de hidrogênio da cadeia polimérica pode ocorrer através do ataque direto do oxigênio molecular aos pontos mais vulneráveis da estrutura química. Os macrorradicais livres reagem rapidamente com o

oxigênio dissolvido no polímero fundido convertendo-se em um macrorradical peróxido. Este macrorradical propaga a reação através da abstração de novos átomos de hidrogênio presentes em outras macromoléculas (reação intermolecular) ou nela própria (reação intramolecular), produzindo um novo macrorradical que pode reagir com outras moléculas de oxigênio. Além deste macrorradical, a reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos, responsáveis pela natureza auto-catalítica da termooxidação. A decomposição destes hidroperóxidos gera macrorradicais alcóxi e radicais hidróxi, podendo atacar outras macromoléculas e completar o ciclo das indesejáveis reações de termooxidação.

Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicais produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termooxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e consequentemente o ciclo exposto anteriormente pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação efetiva.

Segundo o esquema acima, existem várias etapas ao longo do processo termooxidativo que permitem sua interrupção. Basicamente são empregados dois tipos de termoestabilizantes: os antioxidantes primários e os antioxidantes secundários.

Na etapa de propagação do processo termooxidativo, a taxa de reação é controlada pela facilidade de abstração de hidrogênio pelos macrorradicais propagantes. Antioxidantes primários, tipo fenóis estericamente impedidos, são capazes de doar hidrogênio, competindo com as macromoléculas do polipropileno na reação com os macrorradicais propagantes, conforme mostrado na Reação 1:



Nesta reação, o antioxidante fenólico (HA) reage com o macrorradical peróxido para formar grupamento hidroperóxido e um radical A'. Os radicais A' formados são frequentemente estabilizados por múltiplas estruturas ressonantes do anel aromático ou pela reação com outros macrorradicais propagantes.

Os antioxidantes sofrem várias transformações químicas ao longo do processo degradativo, visando proteger o polímero contra os efeitos da temperatura e oxigênio. Desta forma, suas concentrações diminuem com o tempo, garantindo uma estabilização temporária à matriz polimérica. A diminuição da concentração de

antioxidantes pode ocorrer também devido sua perda física, como por exemplo, volatilização e extração, sendo este último especialmente importante quando o polímero permanece em contato com meios agressivos ou extrativos por longos tempos. Por estas razões há um grande interesse na determinação da concentração de antioxidantes em polímeros. Sua determinação pode servir como garantia de qualidade de matéria-prima e produtos, auxiliar na resolução de problemas e na seleção entre produtos concorrentes.

A perda de propriedades físicas e mecânicas no polipropileno é uma consequência da redução drástica de seu peso molecular. Esta redução pode ocorrer através da cisão β dos macrorradicais alcóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos. Também pode haver a decomposição de macrorradicais peróxi, com efeito semelhante.

3.4.2 Degradação termomecânica

A redução drástica da massa molar do polipropileno observada por Hinsen et al (30) no processamento via extrusão monorosca deve-se, além da degradação termooxidativa, à degradação termomecânica. Nesse caso a degradação é causada por cisalhamento, no qual ocorre a produção de radicais alquilas em carbonos secundários, além dos radicais primários. Tal processo caracteriza a não reação reticular do polipropileno, ocorrendo somente redução da massa molar durante o processo de degradação sem a presença de agentes estabilizantes.

Como exemplo tem o caso de reprocessamento de um polipropileno copolímero submetido a múltiplas extrusões em diferentes temperaturas: 180, 200, 220 e 240°C. Segundo Cáceres et al (31), a Função de Distribuição de Cisão de Cadeia mostrou que nas temperaturas mais baixas, 180 e 200°C, o mecanismo de degradação do polipropileno é preferencialmente por cisão de cadeia com alguma ramificação e/ou reticulação. Nas temperaturas de extrusão de 220 e 240°C o mecanismo de degradação envolve exclusivamente cisão de cadeia e do tipo preferencial, ou seja, o número de cisões aumenta com o aumento da massa molar inicial da cadeia polimérica. Nesses processos ocorre uma reação inicial de quebra da ligação covalente na cadeia principal ou em grupos laterais da macromolécula, que possuem insaturações e grupos oxigenados.

3.5 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

Reciclagem, aplicada a lixo ou resíduo, é definida como um processo onde um material já utilizado para seu propósito, descartado e separado do lixo seja reprocessado, reintroduzido ao processo produtivo e transformado em um novo produto, que pode ser semelhante ou com características diferentes ao inicial (32).

Como benefícios da reciclagem, Grippi (33) cita:

- Redução do lixo aterrado sem necessidade;
- Preservação de recursos naturais;
- Economia de energia;
- Redução da poluição ambiental;
- Geração de empregos diretos e indiretos.

A preocupação com a poluição ambiental gerada por resíduos plásticos começou logo após a Segunda Guerra Mundial, quando se registrou um aumento significativo na produção mundial de plásticos.

Com relação à sua natureza, o descarte do plástico é classificado em pós-industrial e pós-consumo. O plástico pós-industrial provem principalmente de refugos de processos de produção e transformação, aparas, rebarbas, etc. No caso do plástico pós-consumo, os resíduos são descartados pelos consumidores, sendo a maioria proveniente de embalagens (34).

Os polímeros vêm apresentando uma participação percentual cada vez maior nos resíduos urbanos no decorrer dos anos devido ao uso disseminado destes materiais na sociedade moderna. Enquanto a reciclagem de alumínio e aço é uma prática corriqueira e atinge cerca de 63% e 40%, respectivamente, o reuso e recuperação de polímeros sintéticos apresentam valores muito abaixo dessa classe de materiais (35).

De acordo com o Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) (36), em 2010 5,9 milhões de toneladas de resinas plásticas foram consumidas pelos brasileiros, onde apenas 19% dos plásticos rígidos (usados para fabricar embalagens e os mais variados objetos resistentes) e filmes (matéria-prima das sacolinhas descartáveis) foram reciclados no país. É um número considerado muito baixo, uma vez que grande parte do plástico produzido e descartado no país vai para o lixo ou é incinerado. O Brasil está em nono lugar no ranking da reciclagem

mundial desse material, muito atrás de países como Alemanha (34%), Suécia (33,2%), Bélgica (29,2%) e Itália (23%), por exemplo. Nestes lugares, grande parte do plástico sucateado é encaminhada para a incineração.

De acordo com Burillo et al (37) este fato é uma consequência de problemas técnicos relacionados aos plásticos, entre eles:

a) Compatibilidade: há muitos tipos de polímeros que normalmente são incompatíveis entre si e quando moldados combinados formam diferentes fases que deterioram as propriedades mecânicas da blenda. Considerando que mesmo baixos teores de um “segundo” polímero podem ter um efeito negativo nas propriedades, pode-se solucionar este problema com uma seleção cuidadosa ou pela compatibilização das fases;

b) Contaminação: polímeros podem absorver compostos de baixa massa molar que migram para dentro do material e podem causar descoloração, odor ou toxicidade. Normalmente, materiais remoldados são utilizados em aplicações menos nobres (de menor valor agregado). Os principais contaminantes, de um modo geral, do plástico rígido são gordura, restos orgânicos, alças metálicas, grampos e etiquetas. Impurezas deste tipo reduzem o preço de venda e exigem maior cuidado na lavagem antes do processamento. A qualidade do material depende da fonte de separação: o plástico que provém da coleta seletiva é mais limpo do que o separado nas usinas ou em lixões. Devido a essas barreiras, o plástico reciclado normalmente não compõe embalagens que ficam em contato direto com alimentos ou remédios, nem brinquedos e peças de segurança que exigem determinadas especificações técnicas (36);

c) Degradação: mudanças nas propriedades macroscópicas de polímeros podem ocorrer devido a mudanças na sua estrutura molecular ocasionadas por fatores ambientais, como luz UV, processos termooxidativos (na moldagem ou na utilização) ataque por gases poluentes em ambientes urbanos, interações químicas com líquidos, entre outros;

d) Reticulação: polímeros termofixos, aproximadamente 15% da produção de polímeros, não são passíveis de refusão e remoldagem e, portanto, constituem um problema adicional;

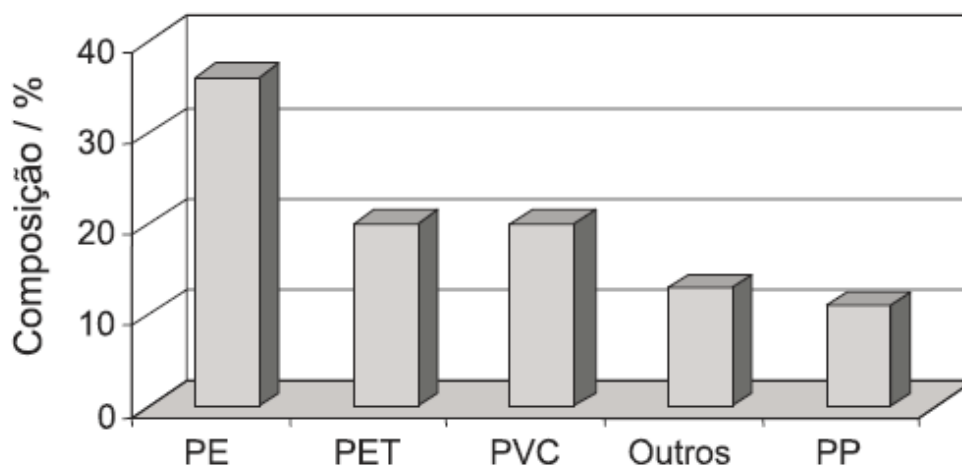
e) Valor relativamente baixo: produção de matérias-primas para a indústria polimérica a partir do óleo cru é um processo relativamente barato. O custo da coleta, transporte, separação e limpeza de polímeros reciclados, por outro lado, torna esta

opção normalmente menos favorecida. De fato, a combinação de matérias-primas de baixo custo, do alto custo da reciclagem, do baixo custo atual de dispor de resíduos em aterros e do baixo valor de energia a ser obtido na queima torna a reutilização de polímeros uma atividade de baixo valor econômico;

f) Outros fatores: regulamentação governamental é o fator isolado que mais pode ter um impacto positivo na indústria da reciclagem. As leis variam de acordo com o país e a pressão de grupos locais ligados a órgãos ambientais, consumidores e corporações.

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o PVC e o PP. Conforme mostrado na Figura 10, outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total.

Figura 10 - Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro (35)



Os principais consumidores de plásticos separados do lixo são as empresas recicladoras, sendo as mais interessadas aquelas dos segmentos de embalagens e automotivo (38). Essas empresas reprocessam o material, fazendo-o voltar como matéria-prima para a fabricação de artefatos plásticos, como conduítes, sacos de lixo, baldes, cabides, garrafas de água sanitária e acessórios para automóveis. É possível economizar até 50% de energia com o uso de plástico reciclado (36).

Dentre os polímeros citados anteriormente, o PE e o PP são os polímeros reciclados por um maior número de empresas recicladoras, e cerca da metade destas empresas reciclam de 20 até 50 ton./mês, poucos superam a faixa de 100 ton./mês. Entre as principais aplicações dos polímeros reciclados estão as utilidades domésticas. Os preços dos polímeros pós-consumo para reciclagem variam dependendo da oferta por região, das condições (sujo ou limpo, solto ou enfardado) e da origem (sucateiros, coleta seletiva, catadores, unidades de triagem). Embora muitos recicladores comercializem polímero reciclado na forma de granulado, a maioria deles transforma o polímero até obtenção do produto final.

Visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, indústria automobilística e eletroeletrônica, etc.

3.5.1 Metodologias de reciclagem de polímeros

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

- a) Reciclagem Primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens (por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento);
- b) Reciclagem Secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem. Como exemplo podemos citar a reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo;
- c) Reciclagem Terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos;
- d) Reciclagem Quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também

é chamada de química e a quaternária de energética (35). Nesse trabalho será dada uma maior ênfase à reciclagem mecânica por estar diretamente relacionada com os experimentos e objetivos propostos no reprocessamento do polipropileno.

3.5.1.1 Reciclagem mecânica

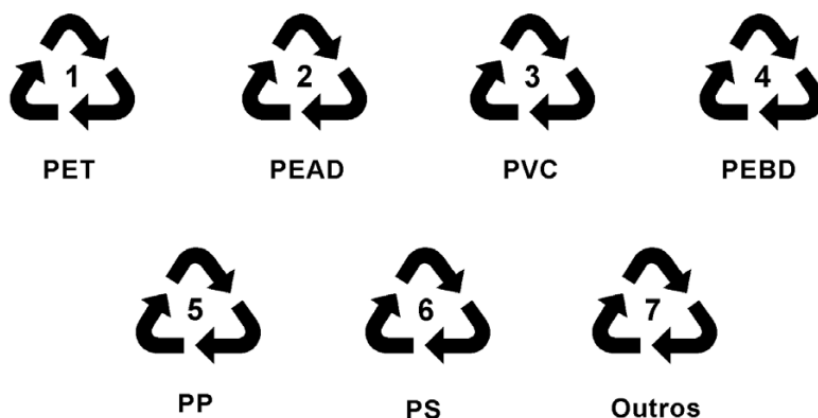
A reciclagem mecânica pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Existem variações nestas etapas devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento (39). Não existem muitos detalhes sobre os processos industriais devido ao interesse econômico das indústrias que atuam neste setor, que normalmente protegem seus procedimentos por patentes. Os esforços atuais estão direcionados no sentido de se obter um produto acabado a partir do polímero reciclado que possua propriedades mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres (40).

A etapa de separação é importante, pois através dela é necessário limitar a presença de impurezas. A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do polímero (41). Dependendo da forma de coleta, das necessidades do mercado ou do custo de mão-de-obra, a separação dos polímeros pode ser manual ou automatizada. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada por todos os ramos da indústria de reciclagem de polímeros (42).

No Brasil como a maioria das empresas de reciclagem é de pequeno porte e a mão-de-obra é barata, a separação é feita principalmente de forma manual. A separação dos polímeros pode ser feita através da identificação da simbologia contida no produto acabado, conforme a Figura 11 e/ou a utilização de testes simples, como o de odor dos vapores de queima, aparência da chama, temperatura de fusão e solubilidade, os quais são baseados em suas características físicas e de degradação térmica, que são distintas. Além disto, os polímeros são utilizados para

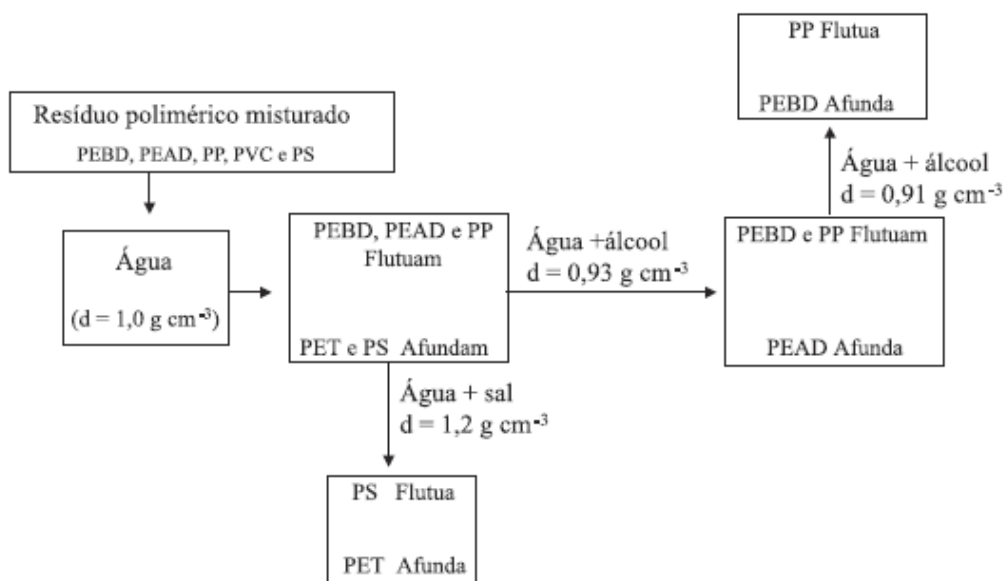
fabricação de diversos produtos acabados; no entanto, alguns deles só podem ser produzidos a partir de um tipo específico de polímero, como as embalagens de bebidas carbonatadas que são fabricadas de PET, facilitando assim sua identificação e separação do resíduo polimérico (43).

Figura 11 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas



De modo geral as empresas de reciclagem de polímeros fazem a separação por diferença de densidade (44). A Figura 12 mostra como é possível fazer a separação dos resíduos poliméricos misturados através da diferença de densidade, utilizando tanques com água e/ou soluções alcoólicas ou salinas.

Figura 12 - Esquema de separação de polímeros por diferenças de densidade



A separação automatizada baseada na diferença de densidade é muito utilizada para o PE, PP, PS, PVC e PET e é realizada em tanques de flotação ou hidrociclones. Quando dois polímeros apresentam densidades próximas, este procedimento torna-se mais difícil.

Um exemplo da importância da etapa de separação é o caso do PET que sofre hidrólise, devido à presença de impurezas como o PVC, NaOH, detergentes alcalinos, adesivos como EVA, etc. A hidrólise do PET é um processo autocatalítico onde os grupos hidroxílicos terminais reagem formando grupos carboxílicos que aceleram a hidrólise, resultando em pontos pretos no produto transparente. A contaminação acima de 50 ppm de PVC torna o PET fora de especificação para a fabricação de filmes. Algumas tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas para detectar o cloro do PVC por fluorescência de raios-x, a fim de separá-lo previamente (45).

Além destes métodos de separação de polímeros também são utilizados a espectroscopia Raman associada à análise multivariada ou espectroscopia na região do infravermelho próximo, que identificam polímeros transparentes ou coloridos (46).

Depois da separação, os resíduos poliméricos devem ser moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma aproximada de “pellets” antes do reprocessamento. Isto permite acomodar melhor o material no equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente. A presença de pó proveniente da moagem é inconveniente, pois este funde antes e atrapalha o escoamento do material nos equipamentos de processo.

O polímero depois de moído é lavado normalmente em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido. Nesta etapa é necessária a remoção de resíduos de detergente. A água de lavagem é tratada e reutilizada no processo. A secagem do material é importante, pois alguns polímeros como os poliésteres ou as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento. O resíduo de detergente pode agir como catalisador na hidrólise. O máximo de umidade residual tolerável para as poliolefinas é de cerca de 1% m/m e para os poliésteres ou as poliamidas deve ser inferior a 0,02% m/m. A secagem pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico.

Após a secagem, os polímeros são formulados, ou seja, são colocados aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento, etc., dependendo da aplicação final. A quantidade e o tipo de antioxidantes e plastificantes adicionados nos polímeros pós-consumo normalmente são os mesmos utilizados para os polímeros virgens. Como cargas de reforço podem ser utilizadas as cargas minerais, como carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. As cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, tais como fibras vegetais. A adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros reciclados e torná-los competitivos em relação aos polímeros virgens. Para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e a carga de reforço utiliza-se um agente de acoplamento, o qual é uma molécula bifuncional que se liga quimicamente à superfície das duas fases. Uma forte ligação interfacial favorece a mistura destas fases, promovendo uma melhora nas propriedades de compósitos e blendas. Os agentes de acoplamento mais utilizados são organosilanos, organotitanatos e polímeros funcionalizados (especialmente funcionalizações ácidas). Os agentes de acoplamento são adequados para a reciclagem de laminados multicamadas como PE/PA e PE/PET.

Também é possível formular os polímeros pós-consumo adicionando pequenas quantidades de material virgem, visando melhorar as propriedades dos polímeros reciclados. As poliolefinas possuem uma estrutura química mais estável comparada aos poliésteres e poliamidas, portanto, são menos reativas e sofrem pouca degradação durante o processamento. Consequentemente, para estes materiais a adição de pequenas quantidades de polímeros virgens pode levar a um efeito sinérgico. Já no caso dos poliésteres e poliamidas nem sempre isto ocorre, pois como eles são mais reativos normalmente degradam com maior facilidade durante o processamento. Neste caso, a mistura do material virgem e pós-consumo pode levar à uma separação de fases e, consequentemente, a um decréscimo das propriedades mecânicas. Após a formulação, o polímero pode ser reprocessado e finalmente obtido um novo artefato (47) (48).

O processo de extrusão pode ser utilizado para se obter um produto acabado. Esse processo pode ser usado também em conjunto com outros processos de transformação, tais como injeção e termoformagem. Nos casos de transformação de polímeros pós-consumo que apresentam variedades de cores, interessante

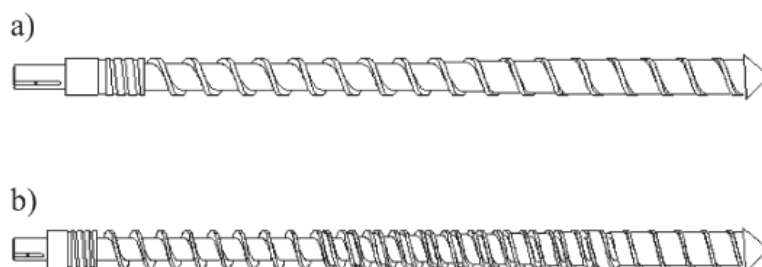
primeiramente utilizar o processo de extrusão para fazer a homogeneização prévia e depois processar o material por injeção ou termoformagem. O polímero reciclado normalmente é heterogêneo, acarretando em variação das propriedades mecânicas do produto acabado. Isso se deve ao fato do material sofrer degradação durante as etapas do processo (moagem, lavagem, secagem, extrusão, etc), ocorrendo por cisalhamento, termooxidação e por hidrólise. As poliolefinas sofrem principalmente degradação termooxidativa e por cisalhamento, podendo resultar em cisão de cadeia e/ou reticulação, levando à diminuição ou aumento da massa molar, respectivamente.

Um fator importante a ser considerado no estudo de sua degradação é o grau de cristalinidade do material, o qual pode ser controlado durante um processamento pela taxa de resfriamento do molde ou uso de aditivos, conhecido como agentes nucleantes. Deve-se salientar que o grau de cristalinidade do material afeta as propriedades finais do polímero, tais como transparência e propriedades mecânicas de tração e impacto. Os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas são mais susceptíveis à hidrólise resultando na redução da massa molar. Em todos os casos ocorre um aumento da polidispersidade do tamanho das cadeias, afetando propriedades como aparência, resistência química e características mecânicas.

Alguns trabalhos sobre reciclagem mecânica por extrusão convencional mostraram que existe um limite no qual as propriedades dos polímeros são mantidas. Por exemplo, no caso do PET, após três ciclos de processamento ocorre uma variação drástica nas propriedades mecânicas tornando-o duro e quebradiço e, portanto, não é possível utilizá-lo para as mesmas aplicações do polímero virgem (47) (35). Outros trabalhos mostraram que é possível reprocessar o PP mais de dez vezes, sem que ocorra alteração significativa nas propriedades mecânicas, o que é desejável do ponto de vista industrial (48) (35).

No caso do processamento por extrusão é importante a utilização de um desenho específico de rosca (com barreiras, por exemplo) a qual promove uma plastificação do polímero reciclado de forma mais eficiente que as roscas convencionais, reduzindo assim a degradação dos polímeros durante o processamento (49). A Figura 13 mostra os desenhos de rosca convencional e com barreiras usadas no processo de extrusão.

Figura 13 - Desenho de roscas usadas no processo de extrusão: a) convencional e b) com barreira



Apesar de apenas os termoplásticos serem considerados recicláveis por métodos mecânicos, também é possível a reciclagem de termofixos e elastômeros. Os termofixos podem ser usados como carga de reforço, ou incorporados para confecção de outros termofixos. Os elastômeros reticulados podem ser incorporados na matriz de elastômero virgem ou pós-consumo, desvulcanizados e misturados com termoplásticos, ou no caso específico de luvas de látex, podem ser descontaminadas, processadas por “mastigação” e misturadas em cilindros, sendo produzida uma manta que posteriormente pode ser utilizada como matéria-prima para as mesmas aplicações da borracha natural (50).

3.5.1.2 Reciclagem química

A reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperaturas, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos).

De modo geral, a solvólise é utilizada para polímeros como poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas (51). Já os métodos térmicos e/ou catalíticos são mais utilizados para poliolefinas. A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento. Na sequência segue uma breve descrição desses processos:

a) Hidrólise: conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Por exemplo, através da hidrólise do PET é possível obter os produtos de partida que são o etileno glicol e o ácido tereftálico. Estes podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente (52);

b) Alcoólise: nesse caso o material é tratado com excesso de metanol. Tomando novamente o PET como exemplo, o polímero fundido é misturado com metanol na presença de um catalisador ácido ou básico, aquecendo-se a mistura entre 160 e 240°C por 1 hora, a pressão de 2,03 a 7,09 MPa. Também é possível a despolimerização do PET até a obtenção dos monômeros, utilizando o metanol no seu estado supercrítico. O grau de despolimerização e a seletividade do tereftalato de dimetila aumentam com o aumento da razão metanol/PET e com a temperatura e tempo de reação;

c) Glicólise: ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, através de uma reação de transesterificação. Por exemplo, a quebra da cadeia do PET com excesso de etileno glicol é realizada em atmosfera de nitrogênio a 4 MPa de pressão e na presença de acetato de zinco como catalisador. O principal produto formado é o oligômero de tereftalato de bi-hidroxietila. Outros exemplos são a despolimerização de poliuretanas (PU) e elastômeros. A PU de resíduo de refrigeradores foi despolimerizada em atmosfera inerte, usando etileno glicol como solvente e acetato de potássio como catalisador. Após 2 horas de reação foi obtido um rendimento de 87 a 95% de polióis;

d) Pirólise à baixa temperatura: é a degradação térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio. Neste caso ocorre principalmente a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais de partida para produção de poliolefinas;

e) Pirólise à alta temperatura: ocorre a decomposição térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, obtendo-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. Em poucos casos é possível recuperar os monômeros como produto final. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigênio-ar) ou indiretamente (troca de calor). Os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise. No entanto, obtém-se uma grande variedade de produtos de decomposição que são de difícil separação e, além disso, possuem um valor comercial menor que os produtos obtidos por hidrólise. A pirólise é um processo complicado, pois os polímeros possuem baixa condutividade térmica e a degradação das macromoléculas requer alta quantidade de energia (53).

f) Gaseificação: é um processo onde é inserido oxigênio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Neste processo que ocorre na presença de oxigênio e vapor d'água em temperaturas entre 1200 e 1500°C são recuperados CO e H₂ e pequenas quantidades de CH₄, CO₂, H₂O e alguns gases inertes (54);

g) Hidrogenação: a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, os quais são posteriormente saturados com hidrogênio, obtendo-se hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e mistura de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel. A hidrogenação ocorre em temperaturas entre 440 a 480°C e pressão de 15 a 25 GPa.

Os métodos de despolimerização permitem obter os monômeros de partida, que podem ser purificados por métodos convencionais e re-polimerizados, formando polímeros virgens.

3.5.1.3 Reciclagem energética

Se o reuso do resíduo polimérico não é prático ou econômico, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração. O conteúdo de energia dos polímeros é alto e muito maior do que de outros materiais. O valor calórico de 1 Kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1 litro de óleo combustível e maior do que o do carvão. Os resíduos poliméricos contidos no resíduo sólido urbano contribuem com 30% deste valor calórico, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor (39).

Os polímeros que contenham halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias podem causar problemas durante a combustão devido à liberação de HCl ou HF, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas (55). Atualmente é utilizado gás de lavagem reduzindo a emissão de HCl aos limites legais. Os polímeros contendo nitrogênio em sua estrutura liberam NO_x. Além disso, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes nos polímeros (39).

Dentre os processos de reciclagem discutidos até aqui e de acordo com o propósito de estudo desse trabalho, a reciclagem mecânica exige uma atenção

especial, pois as atividades de operação dessa modalidade de reciclagem submetem o material reciclado a esforços de cisalhamento e temperatura, assemelhando-se ao que acontece em um processo de extrusão por exemplo. Mecanismos de degradação também estão presentes na reciclagem mecânica, podendo afetar diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do material reprocessado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

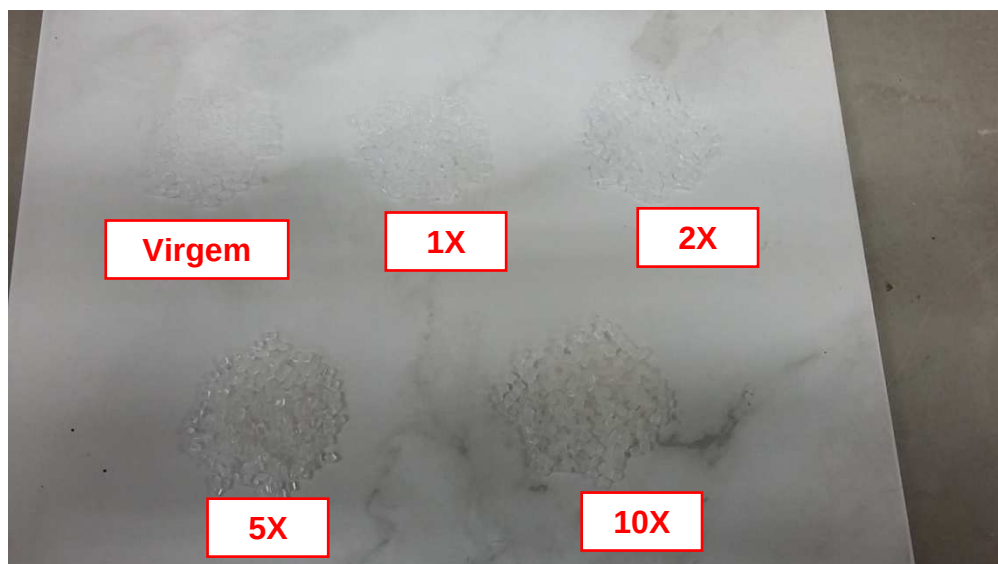
4.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foi o polipropileno do tipo H301, fornecido pela Braskem. O H301 é um polipropileno de médio índice de fluidez, 10,0 g/10 min (230°C / 2,16 Kg), aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. O H301 apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Primeiramente o polipropileno foi processado por extrusão em uma extrusora do tipo monorroscas, na Universidade Estadual de Londrina. A temperatura utilizada no processamento foi de 200°C, em toda a extrusora e a velocidade de rotação utilizada foi de 100 rpm. A taxa de alimentação do material foi de 3 Kg/h, onde o material foi extrudado 1, 2, 5 e 10 vezes, com o intuito de verificar posteriormente o efeito do reprocesso nas propriedades mecânicas e térmicas nas diferentes composições estudadas, comparando-as com as propriedades do respectivo material virgem. Após extrudado o material foi granulado e armazenado em embalagens devidamente fechadas. A Figura 14 mostra os materiais granulados dos diferentes números de reprocessos.

Figura 14 – Amostras de polipropileno granulado depois de extrudado



A confecção dos corpos de prova para verificação das propriedades mecânicas aconteceu no Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Estadual de Ponta Grossa por meio do processo de injeção, realizado numa injetora BOY 55M, com taxa de alimentação de 2,7 Kg/h e perfil de temperatura das zonas de 180, 190, 200 e 200°C. A mistura dos materiais aconteceu no momento da injeção, onde foi utilizada uma massa total para a mistura PP virgem + PP reprocessado de 600 gramas. A Tabela 2 mostra as diferentes composições utilizadas.

Para nomear as amostras levou-se em consideração a quantidade de reprocessos e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. Por exemplo, uma amostra nomeada como P1X 25% significa que essa amostra contém 25% de material que foi processado 1 vez por extrusão e 75% de material virgem.

Tabela 2 – Composições das amostras

Amostra	Massa (g)		% Reprocessado
	Reprocessado	Puro	
PP Virgem	00,00	600,00	00,00
P1X 25%	150,00	450,00	25,00%
P1X 50%	300,00	300,00	50,00%
P1X 75%	450,00	150,00	75,00%
P1X 100%	600,00	00,00	100,00%
P2X 25%	150,00	450,00	25,00%
P2X 50%	300,00	300,00	50,00%
P2X 75%	450,00	150,00	75,00%
P2X 100%	600,00	00,00	100,00%
P5X 25%	150,00	450,00	25,00%
P5X 50%	300,00	300,00	50,00%
P5X 75%	450,00	150,00	75,00%
P5X 100%	600,00	00,00	100,00%
P10X 25%	150,00	450,00	25,00%
P10X 50%	300,00	300,00	50,00%
P10X 75%	450,00	150,00	75,00%
P10X 100%	600,00	00,00	100,00%

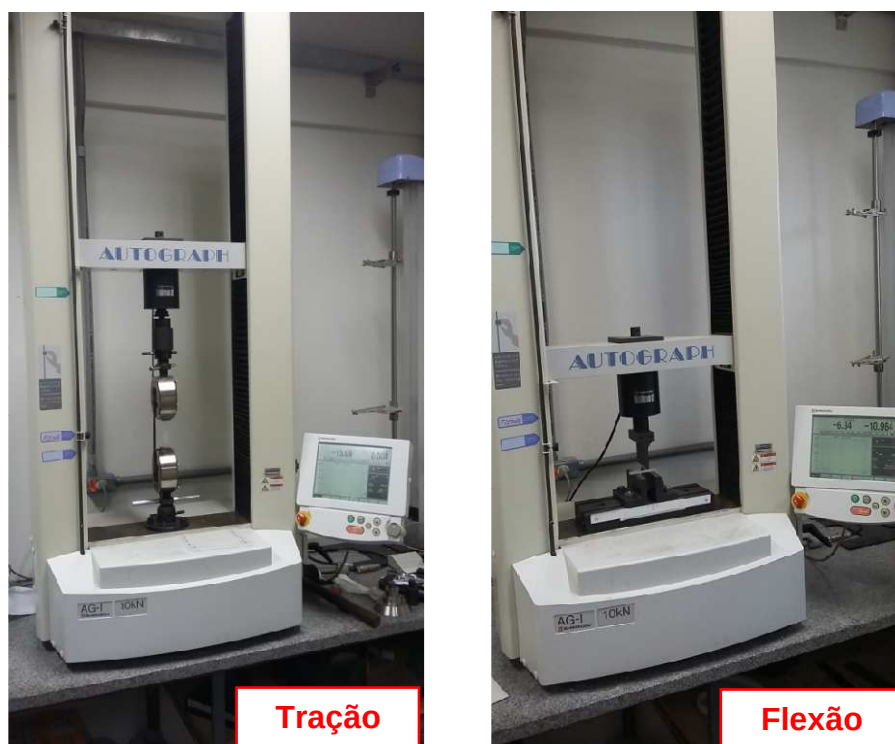
Para a análise de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) utilizou-se um pequeno pedaço de cada composição, assim como do polímero virgem para comparação.

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISE

4.3.1 Estudo das Propriedades Mecânicas

A verificação das propriedades mecânicas das diferentes composições e do polipropileno virgem foi realizada através dos ensaios de tração e flexão. Esses ensaios foram realizados em máquina universal AG-I Shimadzu, de capacidade 10 KN tipo SPL, mostrada na Figura 15 abaixo:

Figura 15 – Equipamento utilizado nos ensaios de tração e flexão



Os ensaios de tração e flexão foram realizados de acordo com as normas ASTM D-638 e ASTM D-790, respectivamente, onde foram utilizados 15 corpos de prova para cada composição e para o polipropileno virgem. A Tabela 3 traz as informações referentes às dimensões dos corpos de prova para cada ensaio:

Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de tração e flexão

Tipo de Ensaio	Dimensões dos Corpos de Prova		
	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)
Tração	12,45	3,15	50,00
Flexão	12,70	4,00	62,00

O comprimento de 50,00 mm do corpo de prova no ensaio de tração diz respeito ao comprimento da área deformável. O ensaio de tração ocorreu a uma velocidade de 50 mm/min, obtendo-se informações a respeito do limite de escoamento, tensão máxima, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, tenacidade e resiliência dos corpos ensaiados. Em relação ao ensaio de flexão, o mesmo foi realizado numa velocidade de 0,1 mm/min, com distância entre os apoios de 20 mm (flexão em 3 pontos). Foram obtidas informações sobre o módulo de elasticidade e tensão máxima dos corpos ensaiados.

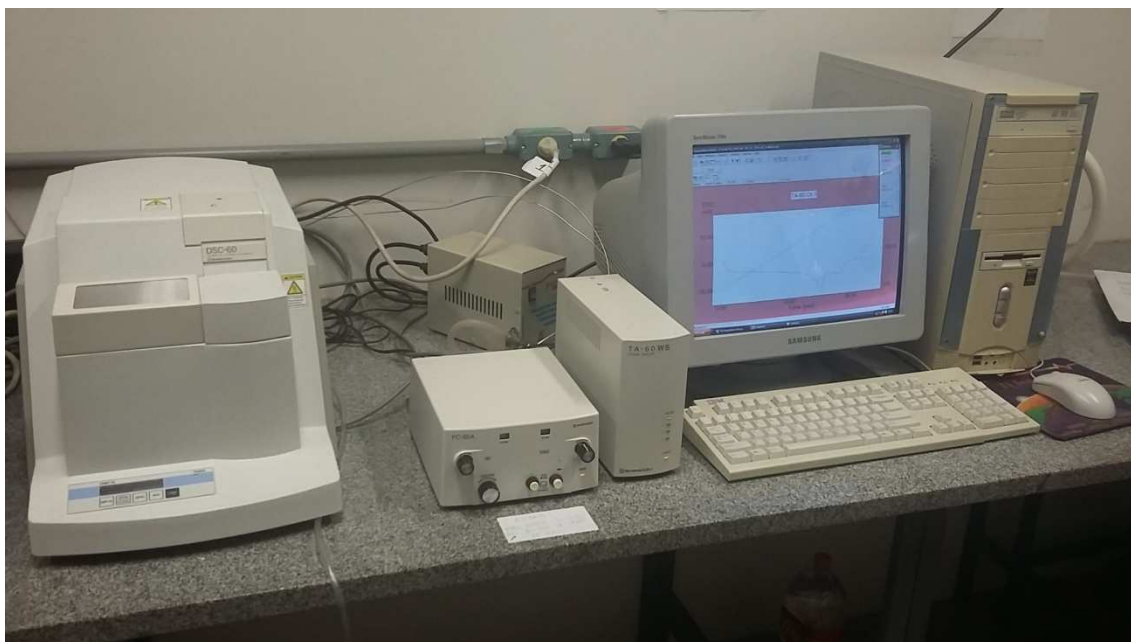
4.3.2 Estudo das Propriedades Térmicas

4.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para essa análise foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura da marca Shimadzu DSC-60, mostrado na Figura 16. No preparo das amostras foram cortadas pequenas peças planas e quadradas com dimensões suficientes para a acomodação em pequenas painéis de alumínio. Essas painéis foram fechadas com pequenas tampas também de alumínio, a fim de garantir o contato do material com a superfície da painél e evitar a transferência de calor do calorímetro para as amostras. Para cada composição e para o polipropileno virgem foram preparadas 2 amostras para a realização de dois ensaios, onde as mesmas foram pesadas e cujos valores anotados. O ensaio aconteceu em atmosfera de nitrogênio, onde as amostras foram aquecidas até a temperatura de 210°C numa taxa de 10°C/min, mantendo-se o aquecimento por um tempo de 3 minutos. Esse primeiro aquecimento foi realizado com o intuito de eliminar o histórico térmico da amostra. Em seguida realizou-se o resfriamento numa taxa de -10°C/min até a temperatura de 40°C. Na sequência um novo aquecimento foi realizado até a temperatura de 210°C, utilizando-se a mesma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo o a-

quecimento novamente por 3 minutos e resfriando a uma taxa de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 40°C .

Figura 16 – Equipamento utilizado no ensaio de DSC



4.3.3 Verificação Estatística dos Dados

A verificação dos dados dos ensaios de tração e flexão foi realizada através do Teste Estatístico de Tukey, comparando-se as médias dos resultados obtidos para as diferentes propriedades de interesse com a média dos resultados do polipropileno virgem. O objetivo dessa técnica foi verificar a semelhança dos resultados para fins de classificação de quais amostras podem ser utilizadas em substituição ao polipropileno virgem.

A técnica consiste em encontrar uma média dos valores da propriedade em estudo (média estudentizada) dos diferentes conjuntos de amostras que estão sendo comparados, somando-se essa média estudentizada à menor média obtida ou diminuindo a média estudentizada da maior média obtida, obtendo então um intervalo válido de dados para a classificação de “igual” ou “não igual” estatisticamente ao valor de média utilizado como padrão. A média estudentizada é calculada através da Equação 1 mostrada abaixo:

$$\Delta q = q \times \sqrt{\frac{MQ_m}{K}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Δq = média estudentizada.

q = valor tabelado de acordo com o grau de liberdade entre as amostras.

MQ_m = razão entre a média das médias quadráticas e a soma das amostras.

K = nível, relacionado à quantidade de conjuntos de amostras analisadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De posse das informações obtidas através dos ensaios foi possível realizar comparações das propriedades das amostras das diferentes composições e reprocessos e o polipropileno virgem. Essa comparação foi realizada levando-se em consideração o número de reprocessos (1X, 2X, 5X e 10X) ao qual o material foi submetido e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem (25%, 50% e 75%). A quantidade de reprocessos e as diferentes composições foram mostradas na Tabela 2.

A seguir seguem as considerações sobre os resultados obtidos para cada tipo de ensaio realizado, mostrando-se o coeficiente de variação para cada caso. Esse coeficiente de variação foi calculado através da razão entre o desvio padrão e a média, sendo o mesmo utilizado como critério de exclusão de amostras. As amostras com coeficiente de variação igual ou maior a 10% foram excluídas, levando-se em consideração a quantidade mínima necessária de 10 amostras.

5.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Através do ensaio de tração foi possível analisar o comportamento dos materiais ensaiados em relação ao limite de escoamento, tensão máxima, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, tenacidade e resiliência, comparando sempre os resultados obtidos das amostras de diferentes concentrações com o resultado obtido para o polipropileno virgem.

5.1.1 Limite de Escoamento

Os resultados encontrados relativos à tensão de escoamento estão apresentados na Tabela 4 e nas Figuras 17 e 18.

Tabela 4 – Resultados do ensaio de tração para tensão de escoamento

TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)				
Amostra	Tensão (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	19,456	0,815	4,19%	*****

TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)				
Amostra	Tensão (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
P1X 25%	21,690	0,870	4,01%	11,48%
P1X 50%	22,606	0,869	3,84%	16,19%
P1X 75%	21,838	0,955	4,37%	12,24%
P1X 100%	23,345	1,932	8,28%	19,99%
P2X 25%	20,818	1,271	6,11%	7,00%
P2X 50%	18,557	1,525	8,22%	-4,62%
P2X 75%	18,524	1,586	8,56%	-4,79%
P2X 100%	18,973	1,467	7,77%	-3,00%
P5X 25%	19,297	1,389	7,20%	-0,82%
P5X 50%	19,358	0,487	2,52%	-0,50%
P5X 75%	18,531	1,054	5,69%	-4,75%
P5X 100%	19,291	1,910	9,90%	-0,85%
P10X 25%	19,238	1,300	6,76%	-1,12%
P10X 50%	20,039	1,048	5,23%	3,00%
P10X 75%	19,549	0,876	4,48%	0,48%
P10X 100%	19,430	1,104	5,68%	-0,13%

Figura 17 – Tensão de escoamento em regime de tração de acordo com o número de reprocessos

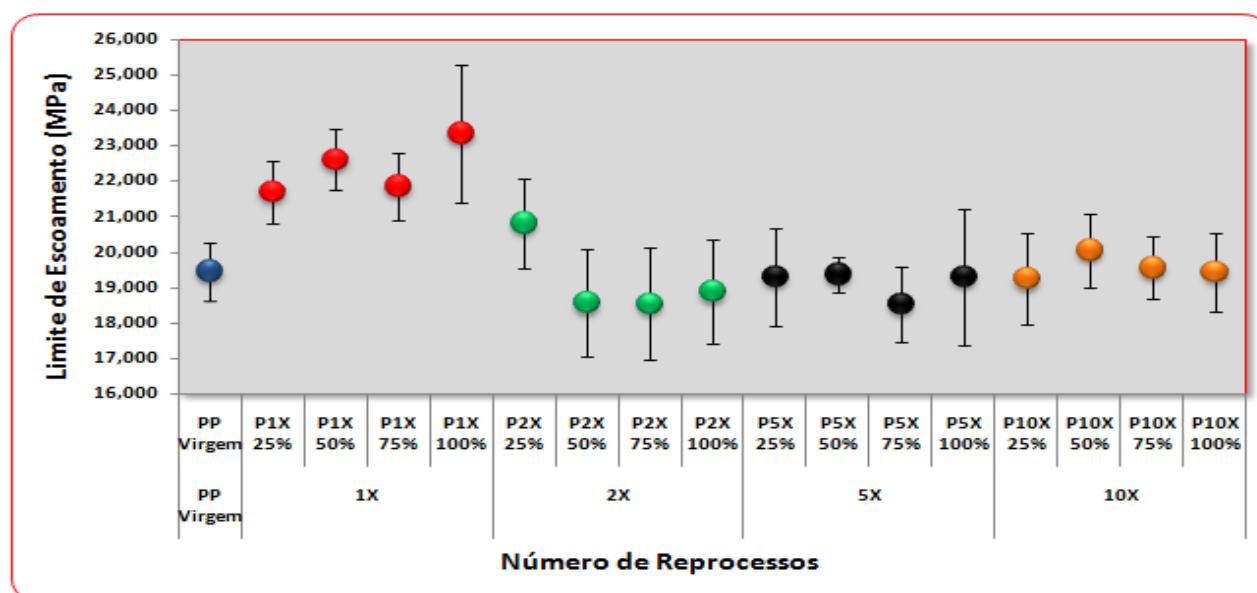
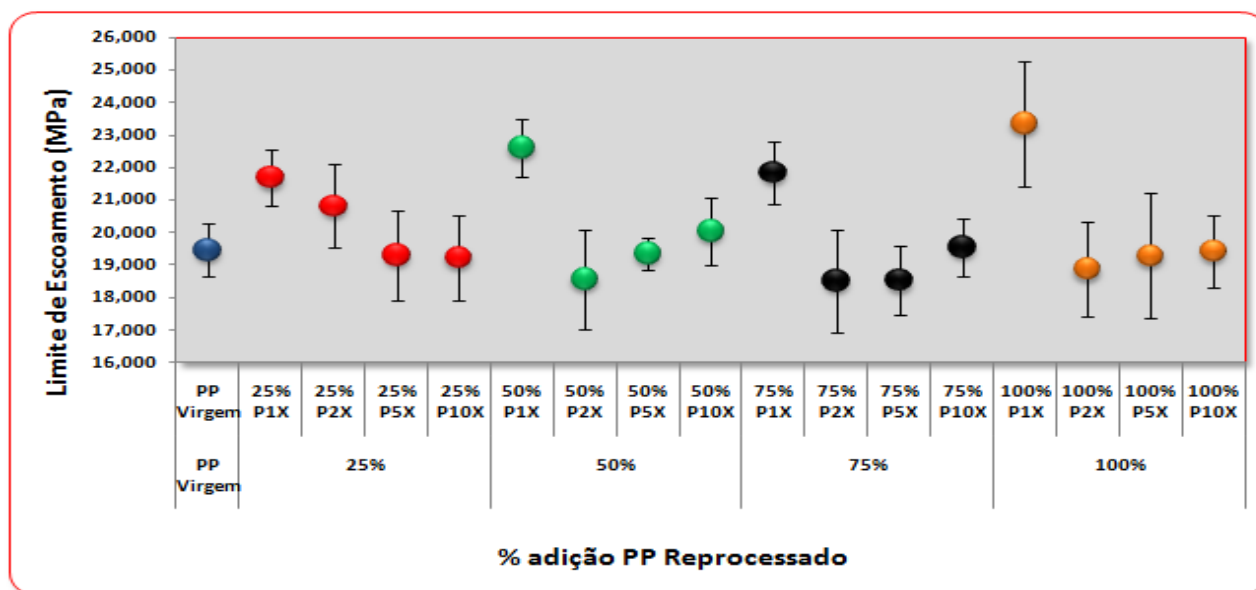


Figura 18 – Tensão de escoamento em regime de tração de acordo com a concentração



Os dados da Tabela 4 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 9,90% e uma leve diferença nos valores da tensão de escoamento nas diferentes composições e reprocessos. Destaca-se nessa análise o aumento significativo da tensão de escoamento em todas as composições nas amostras processadas 1X, conforme podemos observar na Figura 17. É possível observar também que com o aumento do número de reprocessos ocorre uma queda na tensão de escoamento, mas mesmo assim os valores ficaram muito próximos ao valor da tensão de escoamento do polipropileno virgem.

Em relação à quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem observa-se que em geral não houve influência negativa na tensão de escoamento, pois os valores da tensão ficaram muito próximos ao valor da tensão de escoamento do polipropileno virgem. A Figura 18 nos mostra que a adição de 25% de material reprocessado levou a uma tendência de queda nos valores da tensão de escoamento para todos os reprocessos, mas mesmo assim equivalente com a tensão de escoamento do polipropileno virgem. O comportamento da tensão de escoamento com o aumento da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem (25, 50 e 75%) foi bem similar, com uma tendência de crescimento nos valores da tensão. Os valores de tensão de escoamento para as amostras confeccionadas com 100% de material reprocessado, em todos os números de processo, também apresentou essa tendência de aumento.

5.1.2 Tensão Máxima (Limite de Resistência à Tração)

Os resultados encontrados relativos à tensão máxima ou limite de resistência à tração estão apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 19 e 20.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de tração para tensão máxima

LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)				
Amostra	Tensão (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	38,597	0,355	0,92%	*****
P1X 25%	39,092	0,596	1,52%	1,28%
P1X 50%	40,244	0,203	0,50%	4,27%
P1X 75%	40,079	0,321	0,80%	3,84%
P1X 100%	40,329	0,145	0,36%	4,49%
P2X 25%	40,146	0,654	1,63%	4,01%
P2X 50%	40,131	0,363	0,90%	3,97%
P2X 75%	39,956	0,417	1,04%	3,52%
P2X 100%	40,031	0,286	0,71%	3,72%
P5X 25%	39,831	0,377	0,95%	3,20%
P5X 50%	39,800	0,471	1,18%	3,12%
P5X 75%	39,048	0,720	1,84%	1,17%
P5X 100%	39,236	0,748	1,91%	1,66%
P10X 25%	39,554	0,517	1,31%	2,48%
P10X 50%	39,509	0,533	1,35%	2,36%
P10X 75%	39,219	0,244	0,62%	1,61%
P10X 100%	39,085	0,363	0,93%	1,26%

Os dados da Tabela 5 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 1,91% e uma diferença máxima de 4,49% quando comparado à tensão máxima do polipropileno virgem. Observa-se também um aumento da tensão máxima para todos os processos e composições.

Figura 19 – Tensão máxima em regime de tração de acordo com o número de reprocessos

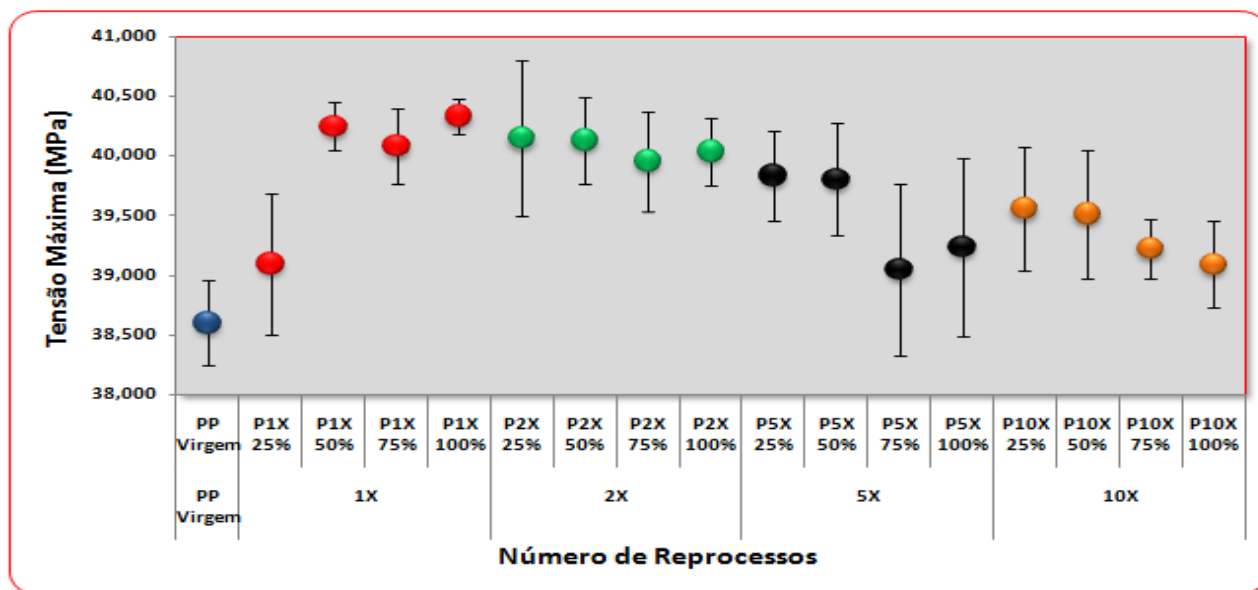
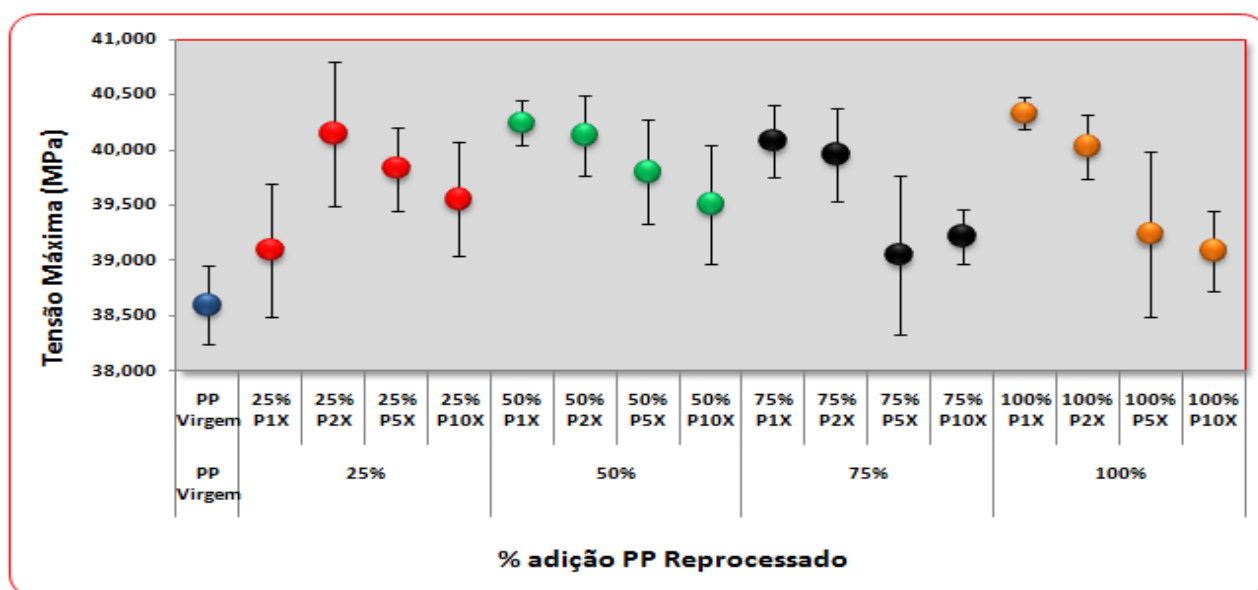


Figura 20 – Tensão máxima em regime de tração de acordo com a concentração



Conforme mostrado na Figura 19, os dados nos revelam um aumento no valor da tensão máxima ou limite de resistência à tração em todas as amostras, para todos os reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. A tensão máxima assume um comportamento muito parecido em relação ao número de reprocessos, onde em todos os casos os resultados mostraram uma tendência de diminuição no valor da tensão com o aumento da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. Este mesmo comportamento pode ser observado na Figura 20, que nos revela que em

todos os percentuais de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem houve uma tendência de redução no valor da tensão máxima com o aumento no número de reprocessos. Apesar dessa tendência de redução da tensão máxima em todos os casos, os valores ficaram acima quando comparados à tensão máxima do polipropileno virgem, ou seja, o reprocesso e a adição de material reprocessado mostrou-se uma ferramenta benéfica para a melhoria dessa propriedade.

5.1.3 Tensão de Ruptura

Os resultados encontrados relativos à tensão de ruptura estão apresentados na Tabela 6 e nas Figuras 21 e 22.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de tração para tensão de ruptura

TENSÃO DE RUPTURA (MPa)				
Amostra	Tensão (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	24,221	2,795	11,54%	*****
P1X 25%	33,870	2,915	8,61%	39,84%
P1X 50%	31,658	0,889	2,81%	30,70%
P1X 75%	31,270	1,260	4,03%	29,10%
P1X 100%	31,751	0,746	2,35%	31,09%
P2X 25%	31,888	1,077	3,38%	31,65%
P2X 50%	32,444	0,881	2,72%	33,95%
P2X 75%	32,239	1,246	3,86%	33,10%
P2X 100%	32,373	0,708	2,19%	33,66%
P5X 25%	31,569	1,233	3,91%	30,34%
P5X 50%	30,669	3,318	10,82%	26,62%
P5X 75%	30,510	1,290	4,23%	25,97%
P5X 100%	31,104	1,365	4,39%	28,42%
P10X 25%	32,040	0,889	2,77%	32,28%
P10X 50%	31,605	1,287	4,07%	30,49%
P10X 75%	31,166	1,138	3,65%	28,67%
P10X 100%	31,507	0,721	2,29%	30,08%

Os dados da Tabela 6 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 10,82% e uma diferença máxima de 39,84% quando comparado à tensão de ruptura obtida para o polipropileno virgem. Observa-se um coeficiente de variação maior que 10% para o polipropileno virgem e para as amostras, isso se deve ao fato do número mínimo de amostras ser igual a 10, não podendo realizar nenhuma exclusão a mais que torne o número de amostras menor que 10. É possível observar também um aumento significativo da tensão de ruptura para todos os processos e composições.

Figura 21 – Tensão de ruptura em regime de tração de acordo com o número de reprocessos

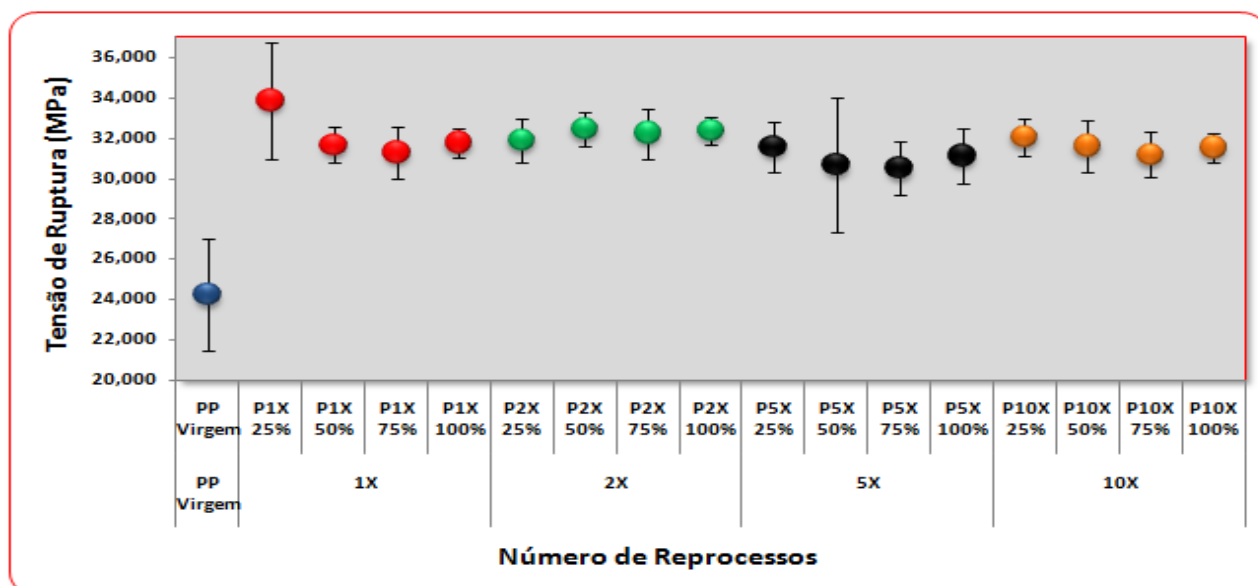
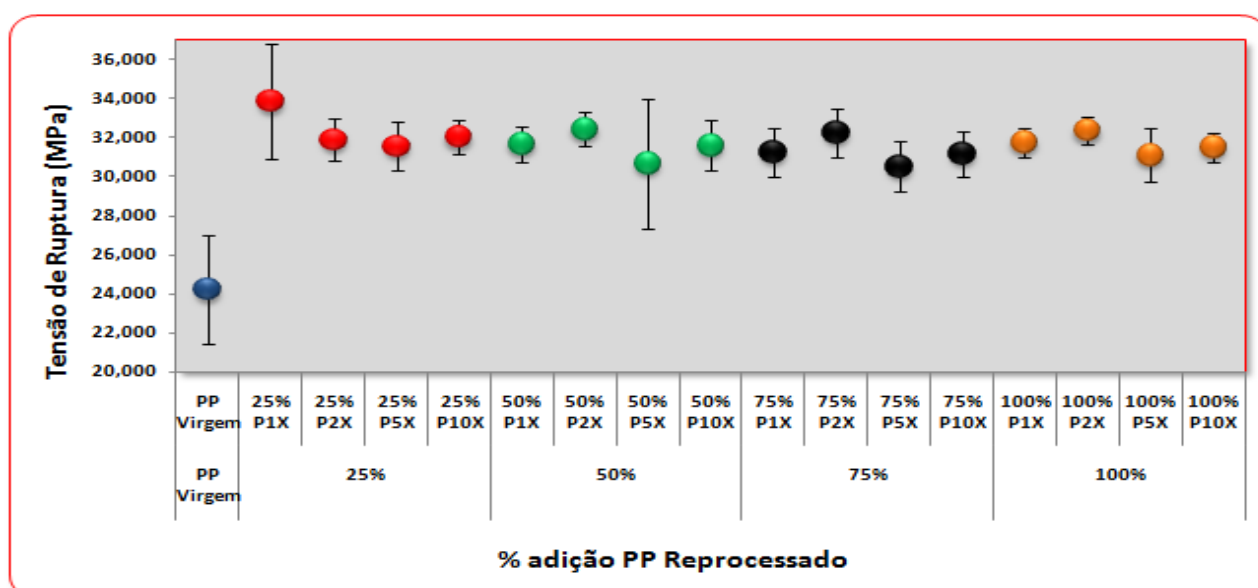


Figura 22 - Tensão de ruptura em regime de tração de acordo com a concentração



Conforme mostrado na Figura 21, os dados nos revelam um aumento significativo da tensão de ruptura em todas as amostras, para todos os reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. Os valores da tensão de ruptura apresentam um comportamento muito parecido em relação ao número de reprocessos, com uma variação muito pequena no valor da tensão de ruptura com o aumento da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. Em todos os reprocessos a tensão de ruptura assume valores maiores quando comparado ao polipropileno virgem. Este mesmo comportamento pode ser observado na Figura 22, que nos revela que em todos os percentuais de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem a variação da tensão de ruptura foi muito pequena, mesmo com o aumento no número de reprocessos. Pode-se dizer que o aumento do número de reprocessos e da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem não foram impactantes para variar a tensão de ruptura, os resultados apresentaram o mesmo comportamento. Porém quando comparado com o valor da tensão de ruptura do polipropileno virgem verificamos uma grande influência do número de reprocessos e da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem, contribuindo positivamente para a melhoria dessa propriedade.

5.1.4 Módulo de Elasticidade

Os resultados encontrados relativos ao módulo de elasticidade em regime de tração estão apresentados na Tabela 7 e nas Figuras 23 e 24.

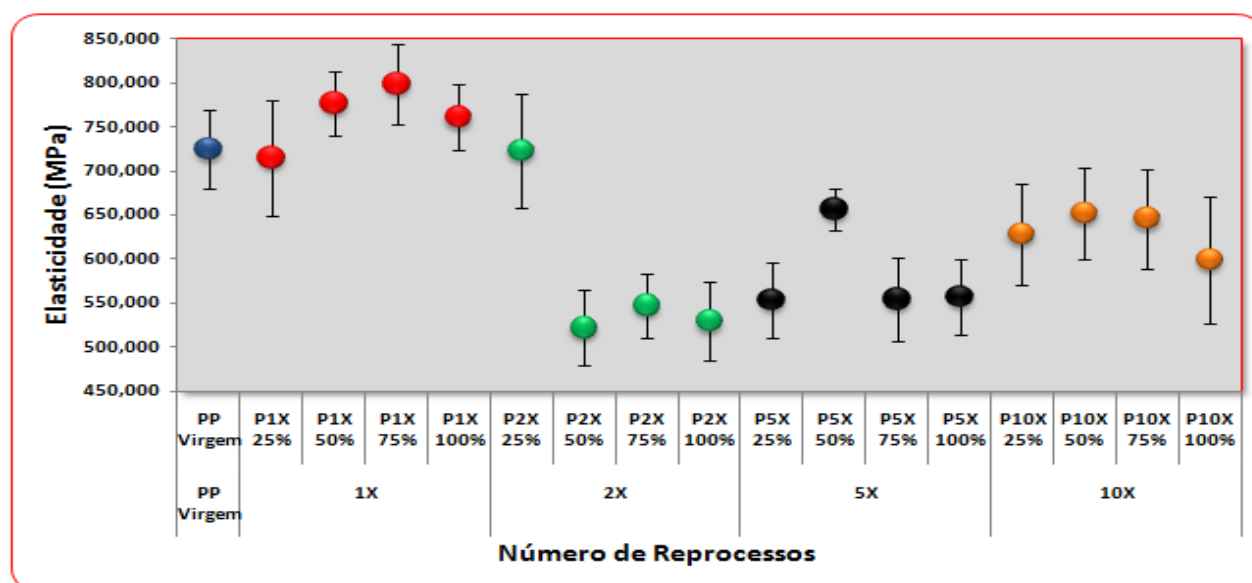
Tabela 7 - Resultados do ensaio de tração para o módulo de elasticidade

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
Amostra	Módulo (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	724,504	44,701	6,17%	*****
P1X 25%	714,639	66,294	9,28%	-1,36%
P1X 50%	777,196	36,340	4,68%	7,27%
P1X 75%	798,841	45,158	5,65%	10,26%
P1X 100%	761,054	37,012	4,86%	5,04%

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
Amostra	Módulo (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
P2X 25%	723,043	65,558	9,07%	-0,20%
P2X 50%	521,780	42,832	8,21%	-27,98%
P2X 75%	547,074	36,576	6,69%	-24,49%
P2X 100%	529,299	44,642	8,43%	-26,94%
P5X 25%	553,378	42,953	7,76%	-23,62%
P5X 50%	656,409	22,996	3,50%	-9,40%
P5X 75%	554,035	46,662	8,42%	-23,53%
P5X 100%	557,115	42,274	7,59%	-23,10%
P10X 25%	628,076	57,645	9,18%	-13,31%
P10X 50%	652,344	52,118	7,99%	-9,96%
P10X 75%	646,082	56,501	8,75%	-10,82%
P10X 100%	599,218	72,322	12,07%	-17,29%

Os dados da Tabela 7 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 12,07% e uma diferença máxima de 27,98% quando comparado ao módulo de elasticidade obtido para o polipropileno virgem. Essa diferença foi negativa, relacionada à queda no módulo de elasticidade.

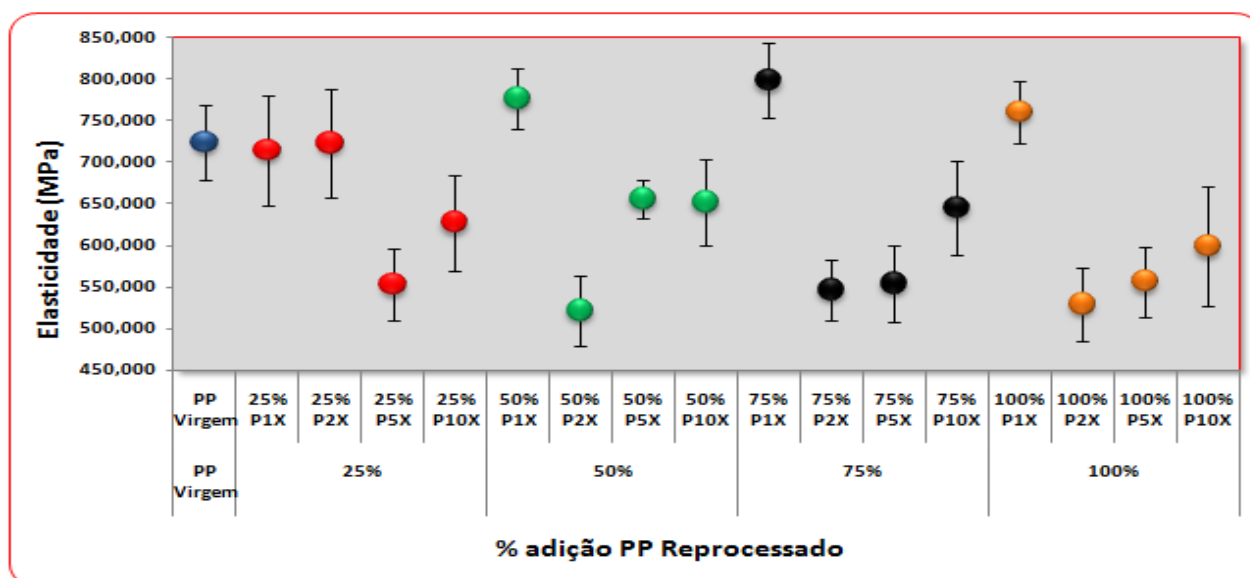
Figura 23 – Módulo de elasticidade em regime de tração de acordo com o número de reprocessos



Os resultados do módulo de elasticidade de acordo com o número de reprocessos, mostrados na Figura 23, apresentaram certa variação, com comportamentos diferenciados para cada número de reprocesso. Observa-se que na maioria dos casos de reprocessos houve uma queda no módulo de elasticidade quando comparado ao módulo de elasticidade do polipropileno virgem, com exceção das amostras reprocessadas 1 vez, que apresentaram um aumento na ordem de 5% em relação ao módulo do polipropileno virgem.

Observando os resultados da quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem conforme a Figura 24, verifica-se uma dispersão entre os valores. Uma tendência de aumento no módulo com o aumento do número de reprocessos aconteceu com as amostras confeccionadas com 75% de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem e com as amostras confeccionadas com 100% de material reprocessado. Da mesma forma que aconteceu com o comportamento do módulo de elasticidade em relação ao número de reprocessos, o comportamento em relação à quantidade de material reprocessado adicionado, de modo geral, apresentou uma queda quando comparado ao polipropileno virgem.

Figura 24 - Módulo de elasticidade em regime de tração de acordo com a concentração



5.1.5 Tenacidade

Os resultados encontrados relativos à tenacidade estão apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 25 e 26.

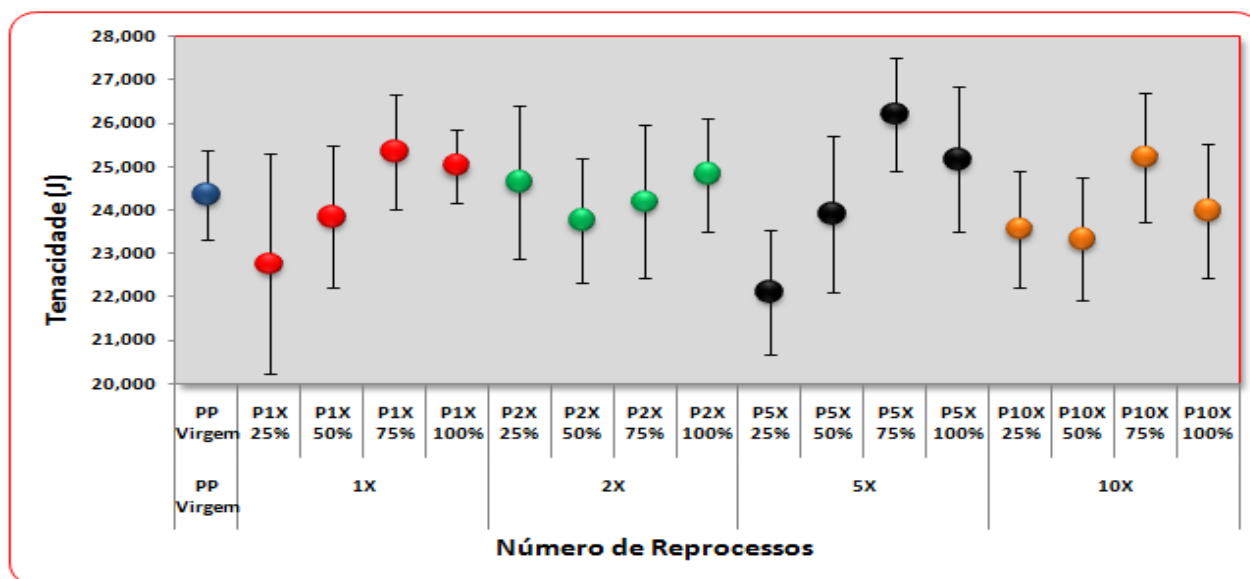
Tabela 8 - Resultados do ensaio de tração para a tenacidade

TENACIDADE (J)				
Amostra	Tenacidade (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	24,367	1,035	4,25%	*****
P1X 25%	22,771	2,538	11,15%	-6,55%
P1X 50%	23,858	1,639	6,87%	-2,09%
P1X 75%	25,346	1,315	5,19%	4,02%
P1X 100%	25,034	0,842	3,36%	2,74%
P2X 25%	24,657	1,774	7,19%	1,19%
P2X 50%	23,768	1,427	6,00%	-2,46%
P2X 75%	24,197	1,761	7,28%	-0,70%
P2X 100%	24,832	1,308	5,27%	1,91%
P5X 25%	22,132	1,427	6,45%	-9,17%
P5X 50%	23,920	1,789	7,48%	-1,83%
P5X 75%	26,213	1,303	4,97%	7,58%
P5X 100%	25,180	1,673	6,64%	3,34%
P10X 25%	23,576	1,330	5,64%	-3,25%
P10X 50%	23,341	1,422	6,09%	-4,21%
P10X 75%	25,226	1,479	5,86%	3,53%
P10X 100%	23,993	1,560	6,50%	-1,53%

Os dados da Tabela 8 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 11,15% e uma diferença máxima de 9,17% quando comparado ao valor da tenacidade do polipropileno virgem. Essa diferença foi negativa, relacionada à queda no valor da tenacidade.

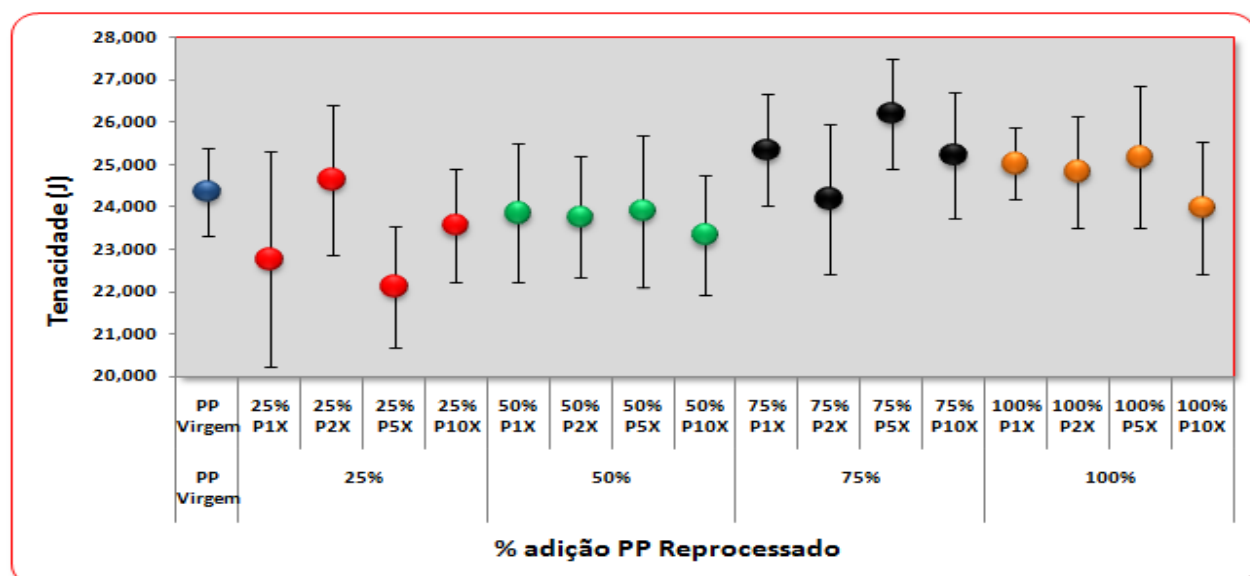
Observando os valores de tenacidade das amostras percebe-se uma variação em relação à tenacidade do polipropileno virgem, em um grau maior ou menor em todos os casos analisados (número de reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem). De acordo com a Figura 25 verifica-se que o aumento no número de reprocessos, para todas as composições, provocou uma tendência de aumento no valor da tenacidade, assumindo valores que de forma geral ficaram na faixa de valor da tenacidade do polipropileno virgem.

Figura 25 – Tenacidade em regime de tração de acordo com o número de reprocessos



Analisando os resultados no âmbito de quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem percebe-se uma aproximação dos valores para as amostras com 50% de material adicionado e para as amostras confeccionadas com 100% de material reprocessado, para todos os reprocessos. Esses valores ficaram na faixa de tenacidade do polipropileno virgem. Os resultados de tenacidade para as amostras com 25% e 75% de material reprocessado adicionado apresentaram uma dispersão em relação ao valor da tenacidade do polipropileno virgem, num grau maior e menor, como observado na Figura 26.

Figura 26 – Tenacidade em regime de tração de acordo com a concentração



5.1.6 Resiliência

Os resultados encontrados relativos à resiliência estão apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 27 e 28.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração para a resiliência

RESILIÊNCIA (J)				
Amostra	Resiliência (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	0,575	0,081	14,09%	*****
P1X 25%	0,725	0,052	7,12%	26,09%
P1X 50%	0,700	0,090	12,86%	21,74%
P1X 75%	0,662	0,103	15,56%	15,13%
P1X 100%	0,749	0,206	27,50%	30,26%
P2X 25%	0,686	0,062	9,04%	19,30%
P2X 50%	0,612	0,051	8,33%	6,43%
P2X 75%	0,611	0,066	10,80%	6,26%
P2X 100%	0,611	0,034	5,56%	6,26%
P5X 25%	0,675	0,112	16,59%	17,39%
P5X 50%	0,629	0,016	2,54%	9,39%
P5X 75%	0,620	0,077	12,42%	7,83%
P5X 100%	0,628	0,069	10,99%	9,22%
P10X 25%	0,621	0,066	10,63%	8,00%
P10X 50%	0,682	0,081	11,88%	18,61%
P10X 75%	0,620	0,018	2,90%	7,83%
P10X 100%	0,636	0,059	9,28%	10,61%

Os dados da Tabela 9 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 27,50% e uma diferença máxima de 30,26% quando comparado ao valor da resiliência do polipropileno virgem.

Para esta propriedade verificou-se um aumento no valor da resiliência em todos os reprocessos quando comparado à resiliência do polipropileno virgem, independente da quantidade adicionada de material reprocessado. Isso pode ser

observado nas Figuras 27 e 28, que relaciona a resiliência das amostras com o número de reprocessos e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem.

Figura 27 – Resiliência em regime de tração de acordo com o número de reprocessos

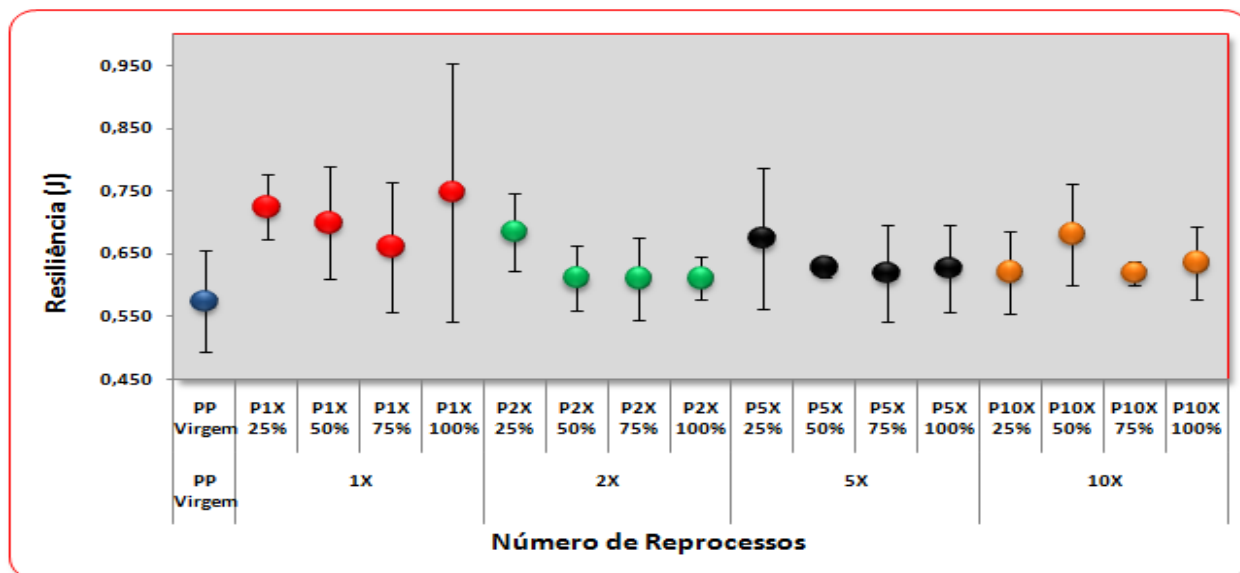
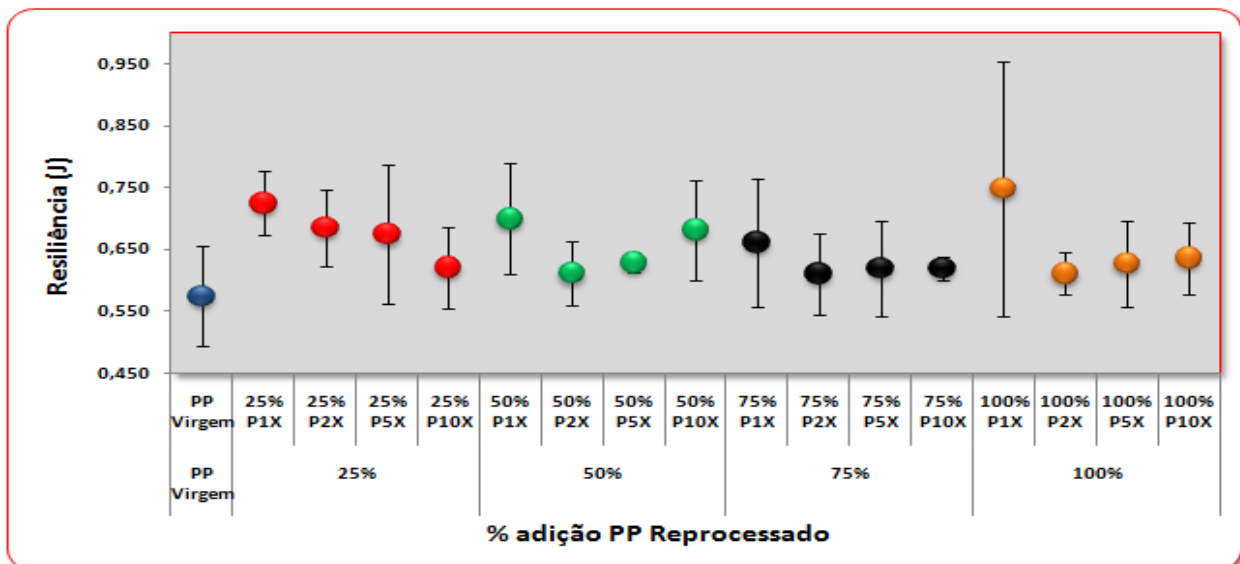


Figura 28 – Resiliência em regime de tração de acordo com a concentração



Na sequência está apresentado um resumo comparativo da média dos resultados obtidos no ensaio de tração com o resultado do polipropileno virgem, levando em consideração o número de reprocessos (Tabelas 10 a 15) e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem (Tabelas 16 a 21) em relação às propriedades analisadas e apresentadas anteriormente.

Tabela 10 – Comparativo da tensão de escoamento em tração: número de reprocessos

TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento significativo	14,98%
P2X	Leve redução	1,35%
P5X	Leve redução	1,73%
P10X	Leve aumento	0,55%

Tabela 11 – Comparativo da tensão máxima em tração: número de reprocessos

TENSÃO MÁXIMA (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento	3,47%
P2X	Aumento	3,81%
P5X	Aumento	2,29%
P10X	Aumento	1,93%

Tabela 12 – Comparativo da tensão de ruptura em tração: número de reprocessos

TENSÃO DE RUPTURA (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento significativo	32,68%
P2X	Aumento significativo	33,09%
P5X	Aumento significativo	27,83%
P10X	Aumento significativo	30,38%

Tabela 13 – Comparativo do módulo de elasticidade em tração: número de reprocessos

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento	5,30%
P2X	Redução significativa	19,90%
P5X	Redução significativa	19,91%
P10X	Redução significativa	12,85%

Tabela 14 – Comparativo da tenacidade em tração: número de reprocessos

TENACIDADE (J)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Redução leve	0,47%
P2X	Redução leve	0,01%
P5X	Redução leve	0,02%
P10X	Redução leve	1,37%

Tabela 15 – Comparativo da resiliência em tração: número de reprocessos

RESILIÊNCIA (J)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento significativo	23,30%
P2X	Aumento significativo	9,57%
P5X	Aumento significativo	10,96%
P10X	Aumento significativo	11,30%

Tabela 16 – Comparativo da tensão de escoamento em tração: concentração

TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento	4,14%
50%	Aumento	3,51%
75%	Aumento leve	0,80%
100%	Aumento	4,00%

Tabela 17 – Comparativo da tensão máxima em tração: concentração

TENSÃO MÁXIMA (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento	2,74%
50%	Aumento	3,43%
75%	Aumento	2,53%
100%	Aumento	2,78%

Tabela 18 – Comparativo da tensão de ruptura em tração: concentração

TENSÃO DE RUPTURA (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento significativo	33,53%
50%	Aumento significativo	30,44%
75%	Aumento significativo	29,21%
100%	Aumento significativo	30,81%

Tabela 19 – Comparativo do módulo de elasticidade em tração: concentração

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Redução significativa	9,62%
50%	Redução significativa	10,01%
75%	Redução significativa	12,15%
100%	Redução significativa	15,57%

Tabela 20 – Comparativo da tenacidade em tração: concentração

TENACIDADE (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Redução	4,45%
50%	Redução	2,65%
75%	Aumento	3,61%
100%	Aumento	1,61%

Tabela 21 – Comparativo da resiliência em tração: concentração

RESILIÊNCIA (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento significativo	17,73%
50%	Aumento significativo	14,09%
75%	Aumento significativo	9,21%
100%	Aumento significativo	14,09%

Segundo os resultados apresentados no ensaio de tração, de uma forma geral verificou-se um aumento em todas as propriedades analisadas, com exceção do módulo de elasticidade, que sofreu um decréscimo de aproximadamente 12% em relação ao polipropileno virgem, conforme visto nas Figuras 23 e 24. Essa queda no módulo elástico pode ser explicada pela imprecisão na realização do ensaio, em virtude da não utilização de um extensômetro. Portanto, um peso maior para essa propriedade será dado no ensaio de flexão. Vale destacar o aumento significativo da tensão de ruptura em todos os reprocessos e composições, aproximadamente 31% em relação ao polipropileno virgem. Isso pode ser observado nas Figuras 21 e 22, bem como nas Figuras 25 e 26 que nos mostram que os múltiplos reprocessos não provocaram variação significativa na tenacidade do material, propriedade que está intimamente ligada à resistência à fratura. De um modo geral os múltiplos reprocessos e as diferentes quantidades de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem não afetaram negativamente as propriedades mecânicas. Os mecanismos de degradação em virtude da temperatura de processamento e do cisalhamento por múltiplos reprocessos (degradação termomecânica e oxidativa) não foram suficientes para causar uma variação maior nas propriedades mecânicas em regime de tração.

Era de se esperar que quando o material é submetido a múltiplos reprocessos, nesse caso múltiplas extrusões, onde fica exposto a altas temperaturas, ao cisalhamento e à presença de oxigênio e impurezas, pudesse haver degradação e mudança na distribuição do peso molecular. Estas mudanças na estrutura do polipropileno induzem uma diminuição na viscosidade deste, devido a quebras das cadeias e consideráveis perdas das propriedades mecânicas. Dessa forma, pode-se concluir que a exposição a que foi submetido o polipropileno não foi agressiva a ponto de provocar mudanças significativas nos valores médios das propriedades mecânicas, pois a probabilidade de quebra de cadeia depende do rigor da degradação e do peso molecular do polipropileno (6).

5.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Através do ensaio de flexão foi possível analisar o comportamento dos materiais ensaiados em relação ao módulo de elasticidade e tensão máxima.

5.2.1 Módulo de Elasticidade em Regime de Flexão

Os resultados encontrados relativos ao módulo de elasticidade em regime de flexão estão apresentados na Tabela 22 e nas Figuras 29 e 30.

Tabela 22 – Resultados do ensaio de flexão para o módulo de elasticidade

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
Amostra	Módulo (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	415,115	4,540	1,09%	*****
P1X 25%	447,864	5,598	1,25%	7,89%
P1X 50%	451,910	3,803	0,84%	8,86%
P1X 75%	439,462	4,858	1,11%	5,87%
P1X 100%	439,610	4,309	0,98%	5,90%
P2X 25%	431,364	4,334	1,00%	3,91%
P2X 50%	430,917	4,398	1,02%	3,81%
P2X 75%	428,982	7,306	1,70%	3,34%
P2X 100%	429,377	4,937	1,15%	3,44%
P5X 25%	464,327	7,409	1,60%	11,86%
P5X 50%	460,995	4,954	1,07%	11,05%
P5X 75%	454,566	5,988	1,32%	9,50%
P5X 100%	451,066	3,924	0,87%	8,66%
P10X 25%	435,531	4,764	1,09%	4,92%
P10X 50%	434,270	2,736	0,63%	4,61%
P10X 75%	432,630	5,359	1,24%	4,22%
P10X 100%	447,332	8,329	1,86%	7,76%

Os dados da Tabela 22 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 1,86% e uma diferença máxima de 11,86% quando comparado ao valor do módulo de elasticidade do polipropileno virgem.

Observando os resultados do ensaio percebe-se que para esta propriedade houve um aumento do módulo de elasticidade em todos os aspectos analisados (número de reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado ao po-

lipropileno virgem) quando comparado ao módulo de elasticidade do polipropileno virgem. O aumento do módulo de elasticidade foi mais expressivo nas amostras reprocessadas 5 vezes. Analisando cada reprocesso percebe-se uma tendência de redução do módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de material reprocessado adicionado, conforme mostrado na Figura 29. Mesmo com essa tendência de redução os valores ficaram acima do valor da elasticidade do polipropileno virgem.

Figura 29 – Módulo de elasticidade em regime de flexão de acordo com o número de reprocessos

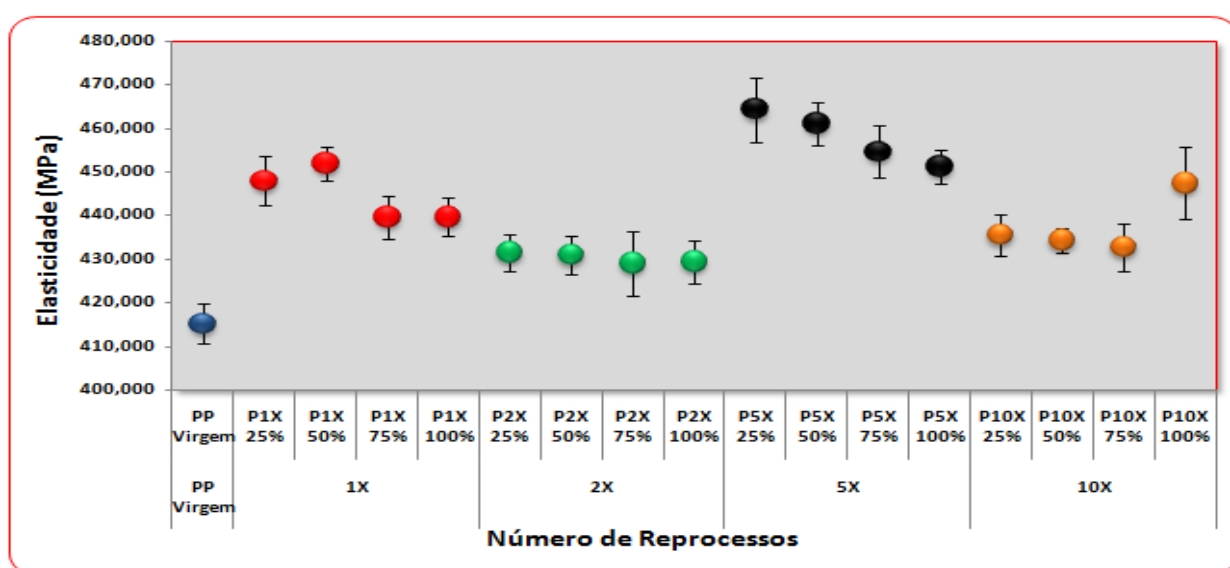
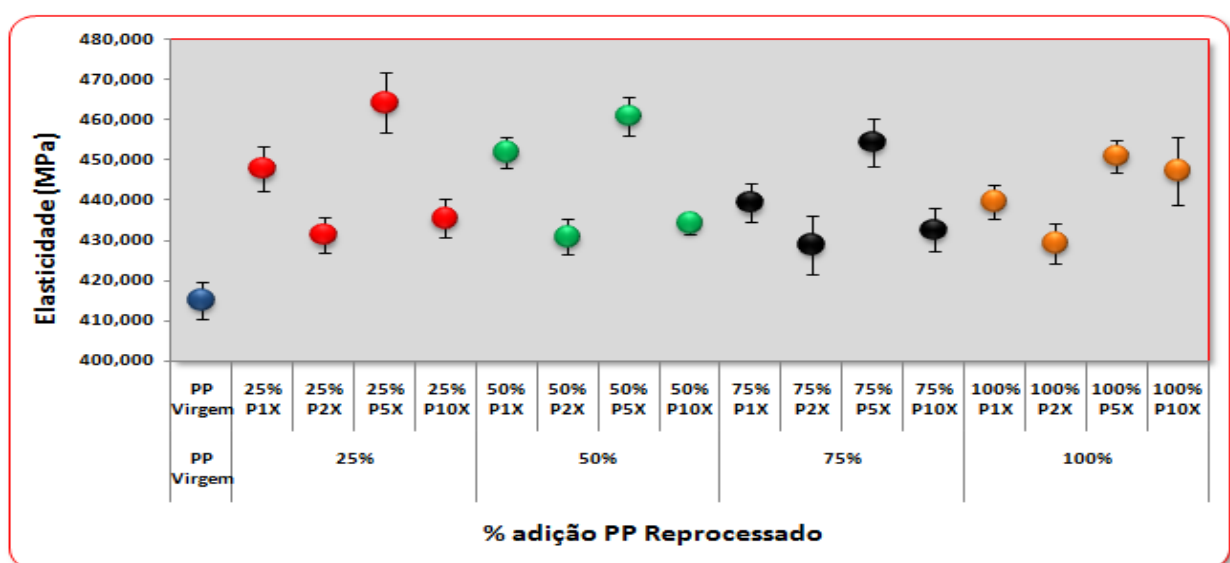


Figura 30 – Módulo de elasticidade em regime de flexão de acordo com a concentração



A tendência observada na Figura 29 não se repetiu quando considerado a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem. Isso pode ser observado na Figura 30 acima, onde os resultados apresentaram uma dispersão entre eles. Esse comportamento dispersivo aconteceu em todas as composições, independente do aumento do número de reprocessos.

5.2.2 Tensão Máxima em Regime de Flexão

Os resultados encontrados relativos à tensão máxima em regime de flexão estão apresentados na Tabela 23 e nas Figuras 31 e 32.

Tabela 23 - Resultados do ensaio de flexão para a tensão máxima

TENSÃO MÁXIMA (MPa)				
Amostra	Tensão (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	4,900	0,096	1,96%	*****
P1X 25%	5,302	0,143	2,70%	8,20%
P1X 50%	5,356	0,097	1,81%	9,31%
P1X 75%	5,025	0,163	3,24%	2,55%
P1X 100%	5,108	0,153	3,00%	4,24%
P2X 25%	4,987	0,136	2,73%	1,78%
P2X 50%	4,960	0,168	3,39%	1,22%
P2X 75%	4,919	0,096	1,95%	0,39%
P2X 100%	4,945	0,077	1,56%	0,92%
P5X 25%	5,356	0,168	3,14%	9,31%
P5X 50%	5,368	0,158	2,94%	9,55%
P5X 75%	5,243	0,135	2,57%	7,00%
P5X 100%	5,234	0,155	2,96%	6,82%
P10X 25%	5,078	0,132	2,60%	3,63%
P10X 50%	5,108	0,113	2,21%	4,24%
P10X 75%	5,047	0,179	3,55%	3,00%
P10X 100%	5,139	0,216	4,20%	4,88%

Os dados da Tabela 23 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 4,20% e uma diferença máxima de 9,55% quando comparado ao valor da tensão máxima do polipropileno virgem.

Assim como aconteceu com o módulo de elasticidade, os resultados de tensão máxima em regime de flexão apresentaram o mesmo comportamento, conforme mostrado nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Tensão máxima em regime de flexão de acordo com o número de reprocessos

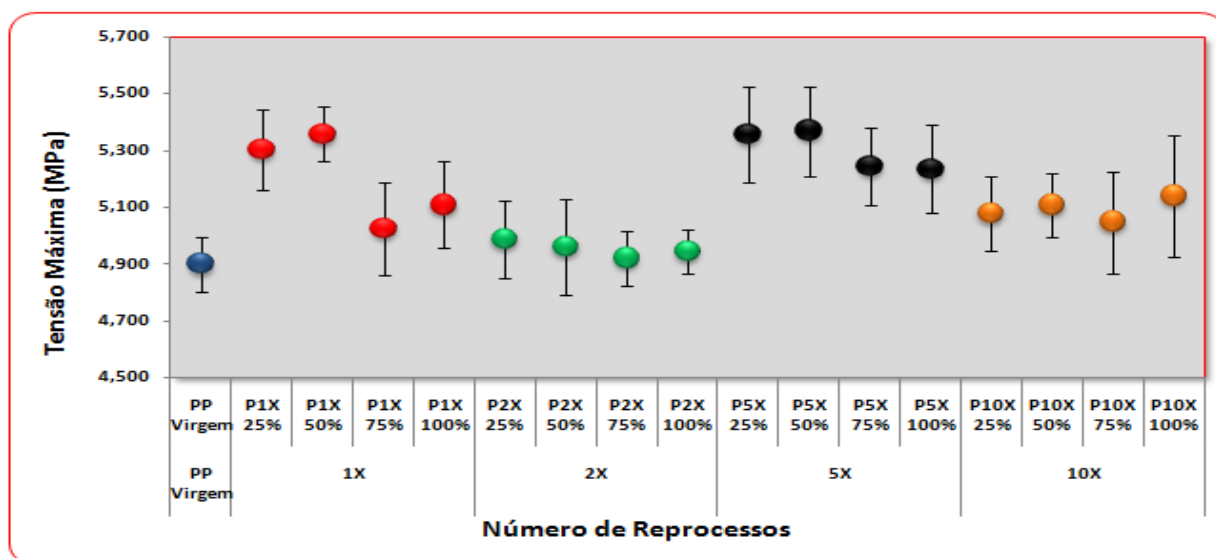
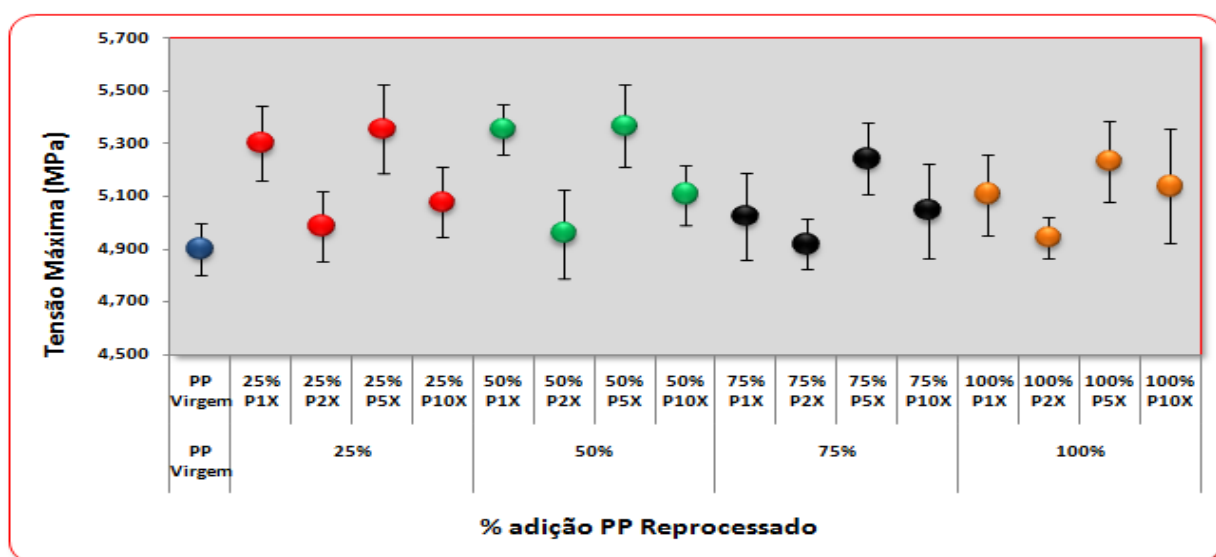


Figura 32 – Tensão máxima em regime de flexão de acordo com a concentração



Na sequência está apresentado um resumo comparativo da média dos resultados obtidos no ensaio de flexão com o polipropileno virgem, levando em consideração o número de reprocessos (Tabelas 24 e 25) e a quantidade de material

reprocessado adicionado ao polipropileno virgem (Tabelas 26 e 27) em relação às propriedades analisadas e apresentadas anteriormente.

Tabela 24 – Comparativo do módulo de elasticidade em flexão: número de reprocessos

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento	7,13%
P2X	Aumento	3,62%
P5X	Aumento	10,27%
P10X	Aumento	5,38%

Tabela 25 – Comparativo da tensão máxima em flexão: número de reprocessos

TENSÃO MÁXIMA (MPa)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento	6,08%
P2X	Aumento	1,08%
P5X	Aumento	8,16%
P10X	Aumento	3,93%

Tabela 26 – Comparativo do módulo de elasticidade em flexão: concentração

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento	7,14%
50%	Aumento	7,08%
75%	Aumento	5,73%
100%	Aumento	6,43%

Tabela 27 – Comparativo da tensão máxima em flexão: concentração

TENSÃO MÁXIMA (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento	5,73%
50%	Aumento	6,08%
75%	Aumento	3,24%

TENSÃO MÁXIMA (MPa)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
100%	Aumento	4,22%

De acordo com os resultados apresentados no ensaio de flexão mostrados nas Figuras 29, 30, 31 e 32, de uma forma geral verificou-se um aumento significativo no módulo de elasticidade e na tensão máxima das amostras ensaiadas, em todos os reprocessos e composições. O módulo de elasticidade apresentou aumento em todos os reprocessos, onde no geral aumentou em aproximadamente 7% em relação ao polipropileno virgem. Esse comportamento de aumento foi observado também nas amostras submetidas à adição de material reprocessado, em todos os percentuais, nessa mesma porcentagem (7%).

La Mantia (47) avaliou a influência da extrusão sobre as propriedades de alguns polímeros incluindo o polipropileno e verificou para este polímero que até 4 ciclos de extrusão ocorre um aumento do módulo elástico atribuído a um aumento da cristalinidade do polipropileno. O aumento no módulo de elasticidade das amostras ensaiadas em flexão não pode ser explicado pelo aumento do grau de cristalinidade, pois os resultados das análises térmicas mostraram uma redução dessa propriedade para as amostras ensaiadas. Uma possível explicação para o aumento do módulo seria a presença de impurezas na estrutura do material, que se homogeneizaram ao longo dos diversos reprocessos, atuando como um reforço.

A tensão máxima para ambos os casos apresentou um aumento de aproximadamente 5% quando comparado ao polipropileno virgem. O aumento no limite de resistência à flexão se deve à diminuição do grau de cristalinidade das amostras, em virtude dos múltiplos reprocessos no qual foram submetidas. Assim como no ensaio de tração, os mecanismos de degradação do polipropileno não afetaram negativamente as propriedades das amostras em regime de flexão.

5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma análise de suma importância para a avaliação das temperaturas de trabalho de um polímero, tais como sua temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m). O ensaio de DSC nos forneceu dados referentes à en-

talpia de fusão e temperaturas de cristalização e fusão. Através desses dados também foi possível calcular o grau de cristalinidade das amostras, de acordo com a Equação 2. Para o cálculo do grau de cristalinidade foi utilizado o valor de 209 J/g para a entalpia de fusão do PP 100% cristalino (ΔH°) (56).

$$X_c = 100 \times \frac{(\Delta H_m)}{(\Delta H^\circ)} \quad \text{Equação 2}$$

X_c = grau de cristalinidade.

ΔH_m = entalpia de fusão das amostras.

ΔH° = entalpia de fusão do PP 100% cristalino.

5.3.1 Temperatura de Cristalização (T_c)

Os resultados encontrados relativos à temperatura de cristalização estão apresentados na Tabela 28 e Figuras 33 e 34.

Tabela 28 – Temperaturas de cristalização

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (°C)				
Amostra	T _c (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	113,72	0,55	0,49%	*****
P1X 25%	114,47	1,28	1,12%	0,65%
P1X 50%	114,34	0,14	0,12%	0,54%
P1X 75%	113,94	0,32	0,28%	0,19%
P1X 100%	113,97	0,13	0,11%	0,22%
P2X 25%	112,75	0,11	0,10%	-0,85%
P2X 50%	113,73	0,05	0,05%	0,00%
P2X 75%	113,67	0,47	0,41%	-0,05%
P2X 100%	112,84	0,29	0,26%	-0,78%
P5X 25%	113,21	0,07	0,06%	-0,46%
P5X 50%	113,20	0,01	0,01%	-0,46%
P5X 75%	113,10	0,40	0,36%	-0,55%
P5X 100%	113,16	0,57	0,51%	-0,49%

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (°C)				
Amostra	Tc (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
P10X 25%	112,96	0,26	0,23%	-0,67%
P10X 50%	113,41	0,14	0,12%	-0,27%
P10X 75%	113,46	0,55	0,49%	-0,23%
P10X 100%	113,84	0,09	0,08%	0,11%

Figura 33 – Temperatura de cristalização de acordo com o número de reprocessos

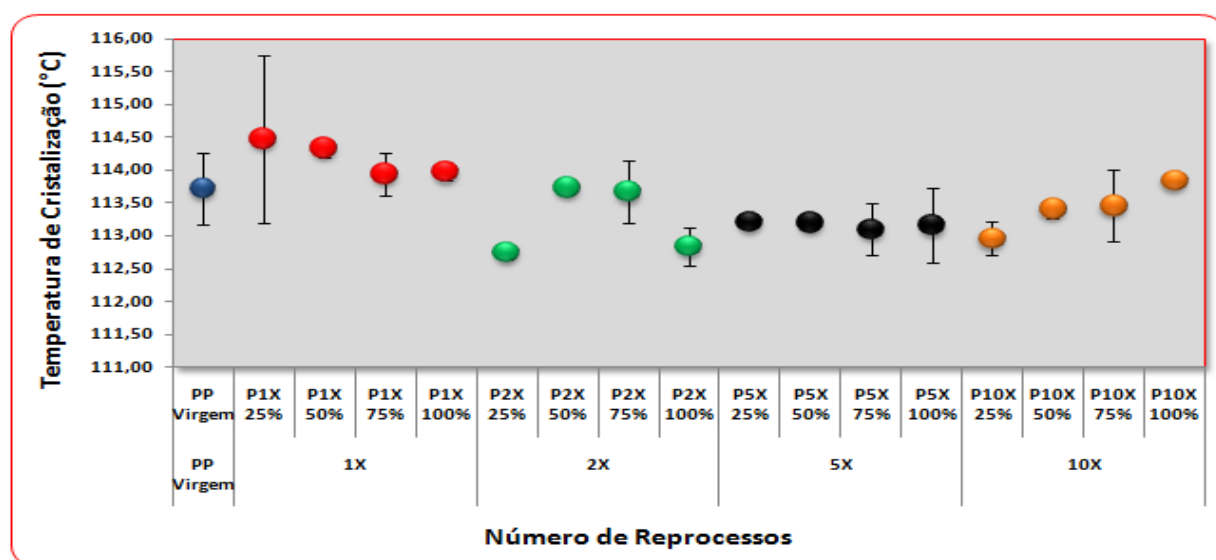
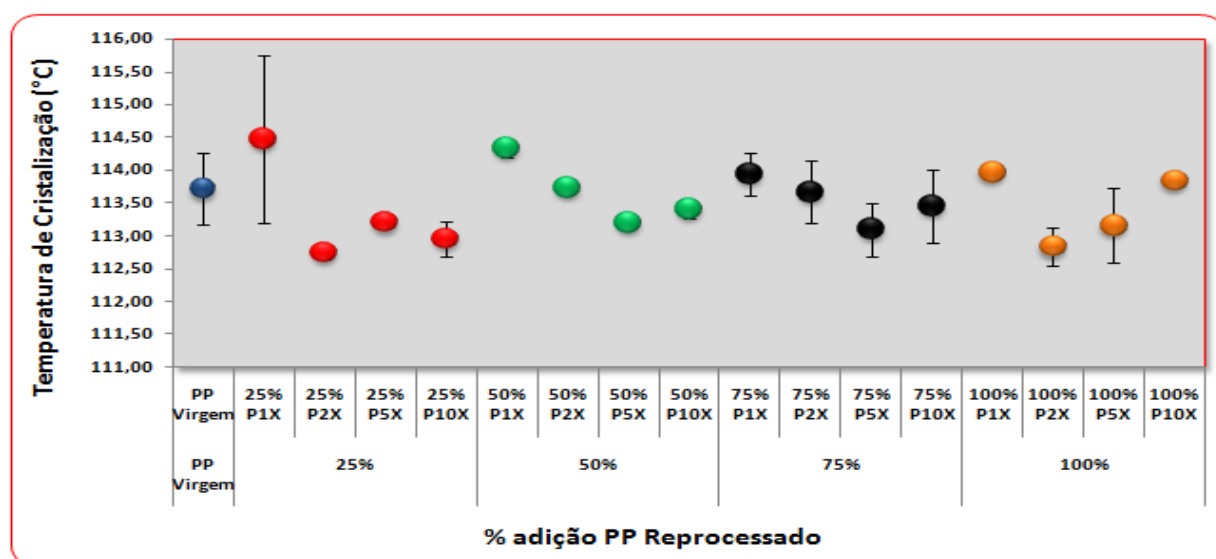


Figura 34 – Temperatura de cristalização de acordo com a concentração



Os dados da Tabela 28 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 1,12% e uma diferença máxima de 0,85% quando comparado ao valor da temperatura de cristalização do polipropileno virgem, ou seja, as temperaturas apresentaram uma variação muito pequena.

Na sequência está apresentado um resumo comparativo da média dos resultados obtidos para as temperaturas de cristalização, levando em consideração o número de reprocessos e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem (Tabelas 29 e 30).

Tabela 29 – Comparativo da temperatura de cristalização: número de reprocessos

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (°C)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Aumento leve	0,40%
P2X	Redução leve	-0,41%
P5X	Redução leve	-0,48%
P10X	Redução leve	-0,26%

Tabela 30 – Comparativo da temperatura de cristalização: concentração

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (°C)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Redução leve	-0,32%
50%	Redução leve	-0,43%
75%	Redução leve	-0,16%
100%	Redução leve	-0,23%

Observa-se que os valores das temperaturas de cristalização não apresentaram nenhuma tendência de redução ou aumento significativo, mantendo-se bem próximos à faixa de temperatura de cristalização do polipropileno virgem. Com isso é possível verificar que os múltiplos reprocessos e a adição de material reprocessado não provocaram mudança estrutural significativa nas amostras ensaiadas.

5.3.2 Temperatura de Fusão (T_m)

Na sequência estão apresentados na Tabela 31 e nas Figuras 35 e 36 os dados referentes à temperatura de fusão das amostras. Esses resultados são referentes ao segundo aquecimento do ensaio de DSC.

Tabela 31 – Temperaturas de fusão

TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)				
Amostra	T_m (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	164,31	1,78	1,08%	*****
P1X 25%	164,81	3,54	2,15%	0,30%
P1X 50%	163,56	0,19	0,12%	-0,46%
P1X 75%	163,44	0,28	0,17%	-0,53%
P1X 100%	164,01	0,11	0,06%	-0,19%
P2X 25%	165,73	0,27	0,16%	0,86%
P2X 50%	165,28	1,68	1,02%	0,59%
P2X 75%	165,33	0,16	0,10%	0,62%
P2X 100%	163,69	1,20	0,73%	-0,38%
P5X 25%	164,41	0,87	0,53%	0,06%
P5X 50%	163,92	0,00	0,00%	-0,24%
P5X 75%	164,41	1,29	0,79%	0,06%
P5X 100%	165,54	1,72	1,04%	0,75%
P10X 25%	164,86	1,02	0,62%	0,33%
P10X 50%	164,47	0,13	0,08%	0,10%
P10X 75%	165,24	1,07	0,65%	0,57%
P10X 100%	158,84	6,63	4,18%	-3,33%

Os dados da Tabela 31 nos mostram um coeficiente de variação máximo de 4,18% e uma diferença máxima de 3,33% quando comparado ao valor da temperatura de fusão do polipropileno virgem, ou seja, assim como na temperatura de cristalização, os resultados das temperaturas de fusão apresentaram uma pequena

variação quando comparados ao polipropileno virgem. Isso pode ser observado também nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 – Temperatura de fusão de acordo com o número de reprocessos

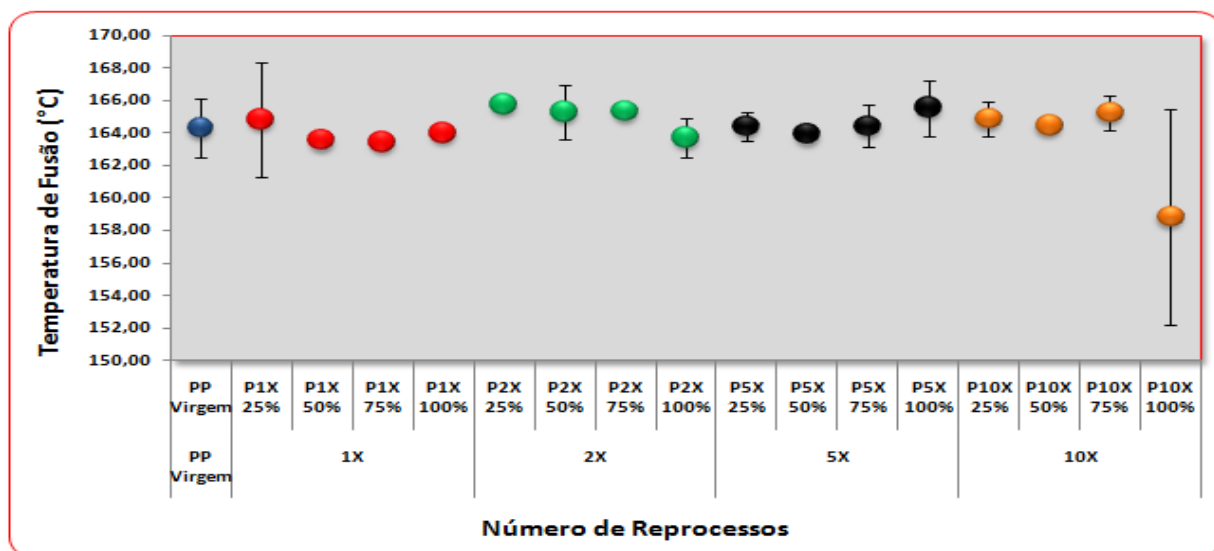
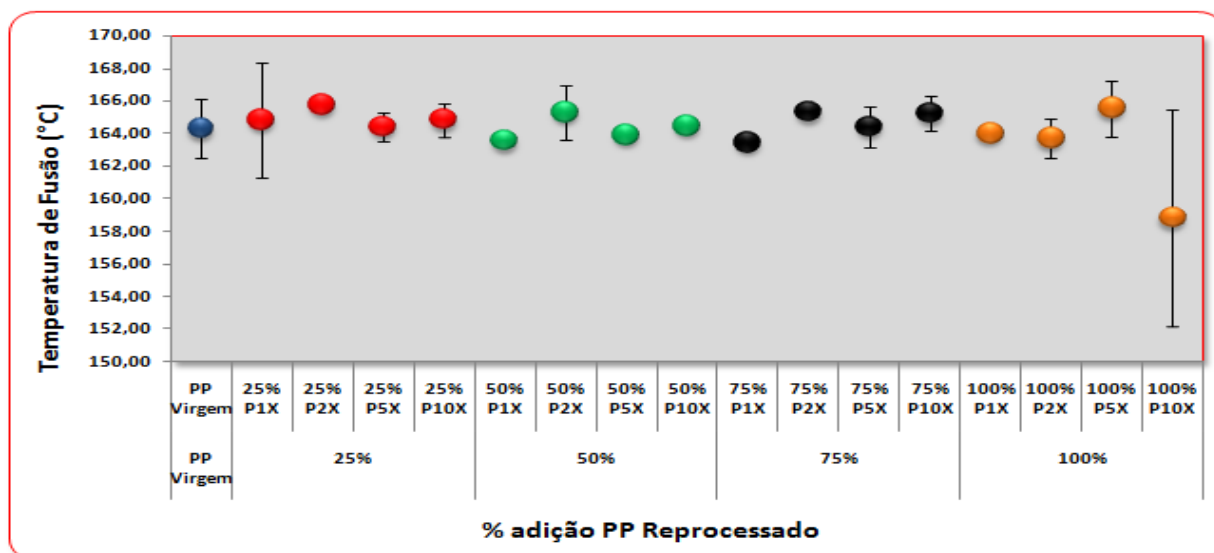


Figura 36 – Temperatura de fusão de acordo com a concentração



Nas Tabelas 32 e 33 é possível verificar de forma geral o comportamento da temperatura de fusão em relação ao número de reprocessos e a quantidade de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem.

Tabela 32 – Comparativo da temperatura de fusão: número de reprocessos

TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Redução leve	-0,21%
P2X	Aumento leve	0,43%
P5X	Aumento leve	0,16%
P10X	Redução leve	-0,58%

Tabela 33 – Comparativo da temperatura de fusão: concentração

TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Aumento leve	0,39%
50%	Manteve-se	0,00%
75%	Aumento leve	0,18%
100%	Redução leve	-0,79%

Percebe-se pelos resultados da temperatura de fusão das amostras uma variação muito pequena quando comparada à temperatura de fusão do polipropileno virgem. Assim como aconteceu com a temperatura de cristalização, os dados não apresentaram nenhuma tendência de redução ou crescimento, ou seja, os sucessivos reprocessos e a adição de material reprocessado não provocaram nenhuma alteração significativa na estrutura das amostras analisadas, não sendo necessário nenhum acréscimo considerável de energia para fusão do material. Essa igualdade ou essa ausência de uma variação significativa entre as temperaturas quando comparado ao polipropileno virgem leva a concluir que os múltiplos reprocessos não foram favoráveis ao aparecimento de estruturas carbonílicas nas amostras analisadas.

5.3.3 Entalpia de fusão (ΔH_m) e Grau de Cristalinidade (X_c)

Na sequência estão apresentados na Tabela 34 e nas Figuras 37 e 38 os dados referentes à entalpia de fusão das amostras.

Tabela 34 – Entalpia de fusão das amostras

ENTALPIA DE FUSÃO (J/g)				
Amostra	ΔH_m (média)	Desvio Padrão	Coef. Variação	Comparação PP Virgem
PP Virgem	90,48	0,01	0,01%	*****
P1X 25%	74,45	13,44	18,05%	-17,73%
P1X 50%	90,00	6,92	7,68%	-0,54%
P1X 75%	90,67	2,34	2,58%	0,21%
P1X 100%	76,53	0,72	0,94%	-15,42%
P2X 25%	83,41	2,56	3,07%	-7,82%
P2X 50%	81,66	4,87	5,96%	-9,75%
P2X 75%	86,18	12,88	14,95%	-4,76%
P2X 100%	78,12	1,60	2,04%	-13,66%
P5X 25%	69,56	3,35	4,82%	-23,13%
P5X 50%	76,71	2,98	3,89%	-15,22%
P5X 75%	76,29	6,29	8,25%	-15,68%
P5X 100%	68,19	16,28	23,87%	-24,64%
P10X 25%	77,76	18,52	23,82%	-14,06%
P10X 50%	82,81	5,19	6,27%	-8,49%
P10X 75%	72,92	11,61	15,93%	-19,41%
P10X 100%	86,95	4,98	5,73%	-3,91%

De posse desses valores e da entalpia de fusão do PP 100% cristalino (209 J/g) foi possível calcular o grau de cristalinidade (X_c) das amostras, segundo a Equação 2. Os resultados do grau de cristalinidade estão mostrados na Tabela 35 e nas Figuras 37 e 38.

Tabela 35 – Grau de cristalinidade das amostras

GRAU DE CRISTALINIDADE (%)		
Amostra	X_c (médio)	Comparação PP Virgem
PP Virgem	43,29%	*****
P1X 25%	35,62%	-17,72%

GRAU DE CRISTALINIDADE (%)		
Amostra	X _c (médio)	Comparação PP Virgem
P1X 50%	43,06%	-0,53%
P1X 75%	43,38%	0,21%
P1X 100%	36,62%	-15,41%
P2X 25%	39,91%	-7,81%
P2X 50%	39,07%	-9,75%
P2X 75%	41,23%	-4,76%
P2X 100%	37,38%	-13,65%
P5X 25%	33,28%	-23,12%
P5X 50%	36,70%	-15,22%
P5X 75%	36,50%	-15,68%
P5X 100%	32,63%	-24,62%
P10X 25%	37,21%	-14,04%
P10X 50%	39,62%	-8,48%
P10X 75%	34,89%	-19,40%
P10X 100%	41,60%	-3,90%

Figura 37 – Grau de cristalinidade de acordo com o número de reprocessos

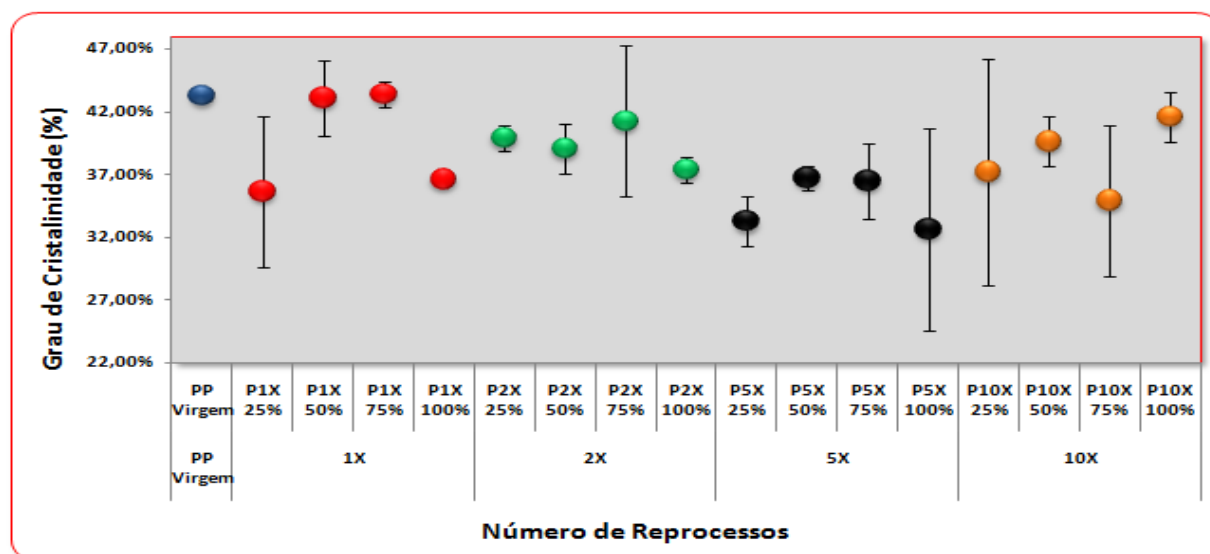
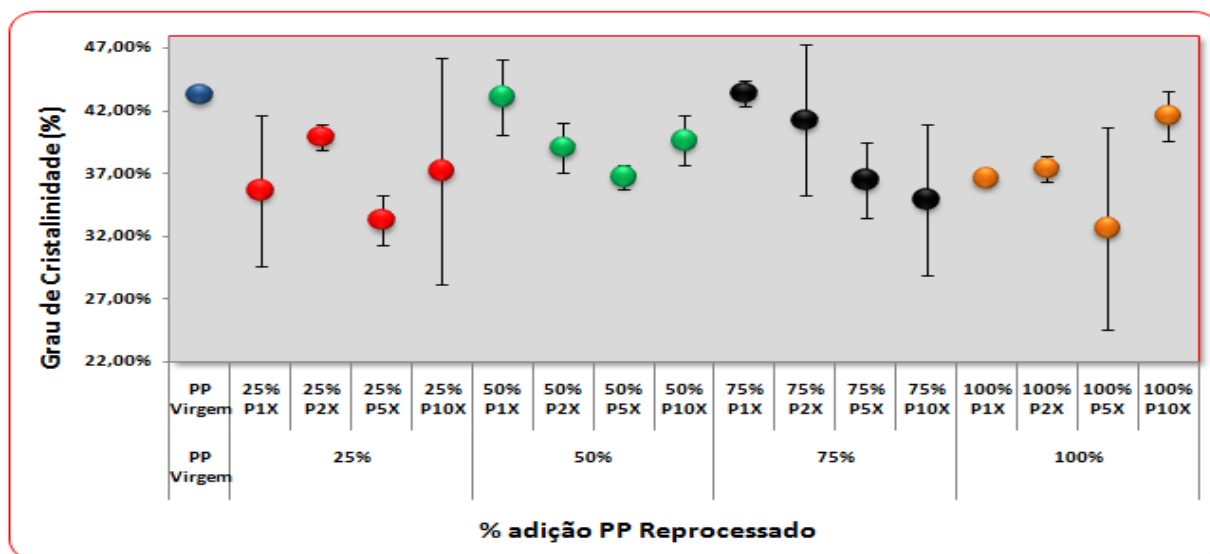


Figura 38 – Grau de cristalinidade de acordo com a concentração



Nas Tabelas 36 e 37 é apresentado um resumo comparativo dos valores médios do grau de cristalinidade de acordo com o número de reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado, mostrando o comportamento geral em comparação ao polipropileno virgem.

Tabela 36 – Comparativo do grau de cristalinidade: número de reprocessos

GRAU DE CRISTALINIDADE (%)

Número de Processos	Comparação PP Virgem	%
P1X	Redução	-8,36%
P2X	Redução	-8,98%
P5X	Redução	-19,66%
P10X	Redução	-11,45%

Tabela 37 – Comparativo do grau de cristalinidade: concentração

GRAU DE CRISTALINIDADE (%)

Quantidade adicionada	Comparação PP Virgem	%
25%	Redução	-15,66%
50%	Redução	-8,50%
75%	Redução	-9,91%
100%	Redução	-14,39%

De uma forma geral os resultados mostraram uma redução considerável no grau de cristalinidade das amostras, em torno de aproximadamente 12%. Percebe-se que os múltiplos reprocessos e a adição de material reprocessado contribuíram para essa redução.

5.4 TESTE ESTATÍSTICO DE TUKEY

Para definição da influência da mistura do material reprocessado ao polipropileno virgem nas propriedades mecânicas do material obtido e, com isso, classificar aquelas amostras que podem substituir o polipropileno virgem, os resultados dos ensaios de tração e flexão foram verificados através do teste de comparação de médias, o teste estatístico de Tukey, com um nível de confiança de 95%. Nesse estudo foram comparadas as médias dos resultados das propriedades analisadas em relação ao número de reprocessos e quantidade de material reprocessado adicionado com a média dos resultados do polipropileno virgem. Os valores estatisticamente iguais foram representados pela letra “a”, os valores estatisticamente diferentes maiores que o valor do polipropileno virgem pela letra “b” e os valores estatisticamente diferentes menores que o valor do polipropileno virgem pela letra “c”. De acordo com essas considerações, os dados representados por “a” e “b” nas tabelas que se seguem apresentariam um comportamento similar ao do polipropileno virgem em relação às propriedades mecânicas.

Na sequência estão apresentados os comparativos dos valores médios de cada propriedade do ensaio de tração em relação à identidade estatística com o polipropileno virgem.

Tabela 38 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o limite de escoamento em tração

LIMITE DE ESCOAMENTO (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	19,456	a
P1X 25%	21,690	b
P1X 50%	22,606	b
P1X 75%	21,838	b

LIMITE DE ESCOAMENTO (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
P1X 100%	23,345	b
P2X 25%	20,818	a
P2X 50%	18,557	c
P2X 75%	18,524	c
P2X 100%	18,873	c
P5X 25%	19,297	a
P5X 50%	19,358	a
P5X 75%	18,531	c
P5X 100%	19,291	a
P10X 25%	19,238	a
P10X 50%	20,039	a
P10X 75%	19,549	a
P10X 100%	19,430	a

Tabela 39 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão máxima em tração

TENSÃO MÁXIMA (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	38,597	a
P1X 25%	39,092	a
P1X 50%	40,244	b
P1X 75%	40,079	b
P1X 100%	40,329	b
P2X 25%	40,146	b
P2X 50%	40,131	b
P2X 75%	39,956	b
P2X 100%	40,031	b
P5X 25%	39,831	b
P5X 50%	39,800	b
P5X 75%	39,048	a

TENSÃO MÁXIMA (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
P5X 100%	39,236	a
P10X 25%	39,554	b
P10X 50%	39,509	b
P10X 75%	39,219	a
P10X 100%	39,085	a

Tabela 40 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão de ruptura em tração

TENSÃO DE RUPTURA (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	24,221	a
P1X 25%	28,756	b
P1X 50%	31,658	b
P1X 75%	31,270	b
P1X 100%	31,751	b
P2X 25%	31,888	b
P2X 50%	32,444	b
P2X 75%	32,239	b
P2X 100%	32,373	b
P5X 25%	31,569	b
P5X 50%	30,669	b
P5X 75%	30,510	b
P5X 100%	31,104	b
P10X 25%	32,040	b
P10X 50%	31,605	b
P10X 75%	31,166	b
P10X 100%	31,507	b

Tabela 41 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o módulo de elasticidade em tração

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	724,504	a
P1X 25%	714,639	c
P1X 50%	777,196	b
P1X 75%	798,841	b
P1X 100%	761,054	b
P2X 25%	723,043	a
P2X 50%	521,780	c
P2X 75%	547,074	c
P2X 100%	529,229	c
P5X 25%	553,378	c
P5X 50%	656,409	c
P5X 75%	554,035	c
P5X 100%	557,115	c
P10X 25%	628,076	c
P10X 50%	652,344	c
P10X 75%	646,082	c
P10X 100%	599,218	c

Tabela 42 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tenacidade em tração

TENACIDADE (J)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	24,367	a
P1X 25%	22,771	c
P1X 50%	23,858	a
P1X 75%	25,346	a
P1X 100%	25,034	a
P2X 25%	24,657	a

TENACIDADE (J)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
P2X 50%	23,768	c
P2X 75%	24,197	a
P2X 100%	24,832	a
P5X 25%	22,132	a
P5X 50%	23,920	a
P5X 75%	26,213	b
P5X 100%	25,180	a
P10X 25%	23,576	a
P10X 50%	23,341	a
P10X 75%	25,226	a
P10X 100%	23,993	a

Tabela 43 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a resiliência em tração

RESILIÊNCIA (J)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	0,575	a
P1X 25%	0,725	b
P1X 50%	0,700	b
P1X 75%	0,652	a
P1X 100%	0,749	b
P2X 25%	0,686	a
P2X 50%	0,612	a
P2X 75%	0,611	a
P2X 100%	0,611	a
P5X 25%	0,675	a
P5X 50%	0,629	a
P5X 75%	0,620	a
P5X 100%	0,628	a
P10X 25%	0,621	a

RESILIÊNCIA (J)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
P10X 50%	0,682	a
P10X 75%	0,620	a
P10X 100%	0,636	a

Na sequência estão apresentados os comparativos dos valores médios de cada propriedade do ensaio de flexão em relação à identidade estatística com o polipropileno virgem.

Tabela 44 – Resultado do teste estatístico de Tukey para o módulo de elasticidade em flexão

MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	415,115	a
P1X 25%	447,864	b
P1X 50%	451,910	b
P1X 75%	439,462	b
P1X 100%	439,610	b
P2X 25%	431,364	b
P2X 50%	430,917	b
P2X 75%	428,982	b
P2X 100%	429,377	b
P5X 25%	464,327	b
P5X 50%	460,995	b
P5X 75%	454,566	b
P5X 100%	451,066	b
P10X 25%	435,531	b
P10X 50%	434,270	b
P10X 75%	432,630	b
P10X 100%	447,332	b

Tabela 45 – Resultado do teste estatístico de Tukey para a tensão máxima em flexão

TENSÃO MÁXIMA (MPa)		
Amostra	Valor médio	Estatisticamente iguais?
PP Virgem	4,900	a
P1X 25%	5,302	a
P1X 50%	5,356	a
P1X 75%	5,025	a
P1X 100%	5,108	a
P2X 25%	4,987	a
P2X 50%	4,960	a
P2X 75%	4,919	a
P2X 100%	4,945	a
P5X 25%	5,356	a
P5X 50%	5,368	a
P5X 75%	5,243	a
P5X 100%	5,234	a
P10X 25%	5,078	a
P10X 50%	5,108	a
P10X 75%	5,047	a
P10X 100%	5,139	a

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos verificou-se uma redução na rigidez das amostras analisadas em regime de tração, comprovada pela redução no módulo de elasticidade quando comparado ao polipropileno virgem. Em relação à fragilidade percebe-se que os múltiplos reprocessos e a adição de material reprocessado ao polipropileno virgem melhoraram essa propriedade, melhora comprovada pelo aumento da tensão de escoamento, tensão máxima e tensão de ruptura, esta última com um acréscimo considerável na sua intensidade (aproximadamente 31% comparada ao polipropileno virgem). Não foi observada uma diferença significativa na tenacidade das amostras, mantendo-se praticamente igual ao polipropileno virgem.

No que diz respeito aos resultados do ensaio de flexão, diferentemente do ocorrido no ensaio de tração, o módulo de elasticidade das amostras nesse regime apresentou um acréscimo de aproximadamente 6% quando comparado ao polipropileno virgem. Esse mesmo comportamento foi observado na tensão máxima, onde também obtivemos um acréscimo dessa grandeza, em todos os reprocessos e percentual de material adicionado.

Pode-se considerar que as propriedades térmicas das amostras não sofreram nenhuma alteração com os múltiplos reprocessos e adição de material reprocessado, pois as variações nas temperaturas de cristalização e fusão foram mínimas. Alterações significativas foram observadas no grau de cristalinidade das amostras, tanto em relação ao número de reprocessos como na quantidade de material reprocessado adicionado, apresentando uma queda de aproximadamente 12% quando comparado ao polipropileno virgem.

O teste estatístico de Tukey nos forneceu informações sobre as possíveis composições que podem substituir o polipropileno virgem de acordo com a igualdade estatística dos dados.

De um modo geral verificou-se que os múltiplos reprocessos e as diferentes quantidades de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem não provocaram variações negativas nas propriedades mecânicas e térmicas das amostras analisadas. Esperava-se devido aos múltiplos reprocessos e pela degradação inerente a eles uma redução nas propriedades mecânicas das amostras, porém isso não foi evidenciado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002.
- 2 OLIVEIRA, A. J. **Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva.**, 2006, 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.
- 3 PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook**. 2. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005.
- 4 FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007.
- 5 MANO, E. B. Produtos Poliolefínicos Reciclados com Desempenho Superior aos Materiais Virgens Correspondentes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out./Dez. 1999.
- 6 CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- 7 MARK, H. F. Polypropylene Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, v. 13, p. 465-520, 1985.
- 8 MASALOVA, I.; RUST, N.; FERG, E. E. A degradation study of isotactic virgin and recycled polypropylene used in lead acid battery casings. **Polymer Testing**, v. 25, 2006.
- 9 MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005.

- 10 CAMARGO, A. S. **Compósito de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção.**, 2006, 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade São Francisco, Atibaia, 2006.
- 11 PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 136-140, 2006.
- 12 MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook**. 1. ed. Norwich (NY): Willian Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.
- 13 BRYDSON, J. **Plastics Materials**. 7. ed. London: Butterworth Heinemann, 1999.
- 14 FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul./Set. 1994.
- 15 YOON, J.; OH, S.; KIM, M. **Polymer**, p. 2479-2487, 1998.
- 16 CASTRO, S.; VARGAS, R. M. F. Influência do óleo mineral nas propriedades físicas do polipropileno. **Revista da Graduação**, v. 2, n. 1, 2009.
- 17 FERREIRA, M. P. F. **Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de Polipropileno, Borracha Etileno Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE)**, 2004. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 18 ABREU, F. O. M.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S. A. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPES. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 71-78, 2006.

19 BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1988.

20 TUDO sobre Plásticos. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/processo/extrusao.asp>>. Acesso em: 20 Março 2015.

21 WILKINSON, A. N.; RYAN, A. J. **Polymer Processing and Structure Development**. Manchester/Sheffield: Kluwer Academic Publishers, 1999.

22 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: Editora da UFSCar, 2005.

23 POSPISIL, J.; SITEK, F.; PFAENDNER, R. Upgrading of recycled plastics by restabilization - an overview. **Polymer degradation and stability**, n. 48, p. 351-358, 1995.

24 CAMPOS, E. A. **Selection of polymeric materials**: How to select design properties from different standards. New York: William Andrew, 2008.

25 PAOLI, M. A. D. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2008.

26 BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do Tipo de Elemento de Rosca na Degradação de Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 90-99, 2000.

27 TSENOGLOU, C. J. et al. Restabilization of recycled, CaCO₃-filled polypropylene: Assessment of reprocessing induced modifications and processing stabilizer effectiveness. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 260-267, 2002.

28 BART, J. C. J. **Additives in Polymer - Industrial Analysis and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2005.

- 29 AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços em sua Estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 27-31, Jul./Set. 1992.
- 30 HINSKEN, H. et al. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p. 279-293, 1991.
- 31 CANEVAROLO, S. V.; CÁCERES, C. A. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 79-84, 2009.
- 32 CALDERONI, S. **Os Bilhões Perdidos no Lixo**. 4. ed. São Paulo: Humanitas, 2003.
- 33 GRIPPI, S. **Reciclagem e sua História**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- 34 COSTA, M. Resíduos Sólidos: Os Caminhos para Resolver o Problema. **Banas Ambiental**, Abril 2000.
- 35 SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- 36 CEMPRE. Plástico rígido - O mercado para reciclagem. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>>. Acesso em: 23 Março 2015.
- 37 BURILLO, G. et al. Polymer Recycling: Potential Application of Radiation Technology. **Radiation Physics and Chemistry**, n. 64, p. 41-51, 2002.
- 38 RICK, U.; JENNY, T.; RUSTER, U. **Plástico Industrial**, 2002.
- 39 KAMINSKY, W. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Germany: VHC Verlags Publishes Inc, 1992.

40 FERRO, S. PET: Reciclagem inicia nova fase com aplicação em preforma. **Plástico Moderno**, n. 16, p. 8-19, Maio 1999.

41 SANDANI, G. **Chemistry Engineering**, n. 15, p. 102, 1995.

42 SAMMARCO, C.; DELFINI, L. Mercado brasileiro tem potencial para ampliar a reciclagem de plásticos. **Plástico Industrial**, n. 7, p. 106, Março 1999.

43 BRAUN, D. **Simple methods for identification of plastics**. New York: Macmillan Publishing Co., Hanser Publishers, 1982.

44 VILHENA, A. Guia de Coleta Seletiva de Lixo. **CEMPRE: Compromisso Empresarial para Reciclagem**, São Paulo, n. 1, p. 26, 1999.

45 FRISH, A.; RAZEM, C. **Advanced Material**, n. 7, p. 513, 1995.

46 INADA, K. et al. **Resources Conservation & Recycling**, v. 33, p. 131, 2001.

47 LA MANTIA, F. P.; VALENZA, A.; ACIERNO, D. Thermomechanical degradation of blends of iPP-HDPE. **Polymer Degradation and Stability**, p. 1-9, 1985.

48 MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocesing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 491-495, 2002.

49 GOERZ, R. **Plástico Industrial**, p. 64, 2001.

50 ÉSPÉR, F. J. et al. Resumos do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramados, 2001.

51 PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 1997.

52 MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Estudo aponta relação entre consumo e descarte dos principais plásticos. **Plástico Industrial**, v. 2, n. 25, p. 118-125, 2000.

53 KAMINSKY, W.; EGER, C. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 2001.

54 BRANDRUP, J. et al. **Recycling and recovery of plastics**. Munich: Hanser Publishers, 1996.

55 MADER, F. W. **Macromol. Chem., Macromol. Symp.**, 1992.

56 DUARTE DE FARIAS, A. M. et al. Propriedades Mecânicas e Térmicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Hidróxidos Duplos Lamelares. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, Campos do Jordão, 21 a 25 Novembro 2010.