

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais**

Ciência e Tecnologia dos Materiais

**Degradação do PEAD Verde: Estudo de suas Propriedades
Mecânicas, Térmicas e Reológicas alteradas pela
Reprocessabilidade**

AMANDA VECILA CHEFFER DE ARAUJO

Orientadora: Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Outubro de 2018.

AMANDA VECILA CHEFFER DE ARAUJO

**Degradação do PEAD Verde: Estudo de suas Propriedades Mecânicas,
Térmicas e Reológicas alteradas pela Reprocessabilidade**

**Dissertação submetida ao
Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia,
Área de Concentração: Ciência e
Tecnologia dos Materiais**

Orientadora: Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza

**Porto Alegre
2018**

Cheffer de Araujo, Amanda Vecila
Degradação do PEAD Verde: Estudo de suas
Propriedades Mecânicas, Térmicas e Reológicas
alteradas pela Reprocessabilidade / Amanda Vecila
Cheffer de Araujo. -- 2018.
79 f.
Orientadora: Lisete Cristine Scienza.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Polietileno PEAD. 2. Degradação Polimérica. 3.
Reprocessamento e Reciclagem. 4. Plástico Verde. 5.
Materiais Sustentáveis. I. Scienza, Lisete Cristine,
orient. II. Título.

AMANDA VECILA CHEFFER DE ARAUJO

Degradação do PEAD Verde: Estudo de suas Propriedades Mecânicas, Térmicas e Reológicas alteradas pela Reprocessabilidade

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Orientadora: Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em 29/10/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – UFRGS

Prof^a. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno – IFSul

Prof. Dr. Ademir José Zattera – UCS

ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

ARAUJO, A.V.; SCIENZA, L.C.; MARTINS, V.; SOARES, A.L.A. Avaliação do Efeito do Reprocessamento nas Propriedades Térmicas do PEAD Verde por DSC. Em 5º FIEMA, Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 5ª 7 de Abril, Bento Gonçalves/RS, 2016.

ARAUJO, A.V.; MARTINS, V.; SCIENZA, L.C. Avaliação da Degradação do Plástico Verde Reciclado por Espectroscopia no Infravermelho. Em Design & Materials, 16 a 19 de Maio, São Paulo/SP, 2016.

ARAUJO, A.V.; MARTINS, V.; ZATTERA, J.A.; CANDIDO, L.H.A.; SCIENZA, L.C. Plástico Verde e Sustentabilidade. Em 3º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, 20 a 21 de Outubro, Porto Alegre/RS, 2016.

ARAUJO, A.V.; MARTINS, V.; SCIENZA, L.C. Propriedades Reológicas do PEAD Verde Reprocessado. Em 22º CBECiMat, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 6 a 10 de Novembro, Natal/RN, 2016.

ARAUJO, AV.; MARTINS, V.; CANDIDO, L.H.A.; ZATTERA, J.A.; SCIENZA, L.C. Variação da Cristalinidade do PEAD Verde no Processamento por Extrusão. Em 14 CBPol, Congresso Brasileiro de Polímeros, 22 a 26 de Outubro, Água de Lindóia/SP, 2017.

ARAUJO, AV.; MARTINS, V.; CANDIDO, L.H.A.; ZATTERA, J.A.; SCIENZA, L.C. Alterações na Cor e nas Propriedades Mecânicas do PEAD Verde após Múltiplos Processamentos. Em 14º CBPol, Congresso Brasileiro de Polímeros, 22 a 26 de Outubro, Águas de Lindóia/SP, 2017.

AGRADECIMENTOS

À minha querida Orientadora por orientar e incentivar-me em todos os momentos;

Aos Prof. Cândido e Prof Wilson; Jaque Dilly, João Finamor, Felipe Palombini e demais colegas e técnicos do LdSM/UFRGS que ajudaram a dar início neste trabalho;

Ao Prof. Ademir, seus alunos e técnicos da UCS que foram muito queridos ao ajudar na continuidade deste trabalho;

Ao Hariel e a Melissa com a grande ajuda na parte gráfica;

À Prof Annelise e aos colegas do LACER/UFRGS;

Aos Professores e colegas do LACOR/UFRGS, LAPOL/UFRGS e LAMATES/UFRGS;

Aos Prof. Vinícius Martins e Prof. Roberto Ferreira do IFSul que me incentivaram a seguir na vida acadêmica;

Aos queridos colegas do PPGE3M que iniciaram esta caminhada comigo ajudaram-me muito;

Aos familiares, padrinhos e amigos que recepcionaram, ampararam e motivaram-me durante este período;

À Secretaria e técnicos do PPGE3M, sempre muito atenciosos com os alunos;

À Braskem pela doação do material para a realização deste trabalho;

Ao PPGE3M, seus professores e coordenadores, por possibilitar-me a realizar um curso de pós-graduação.

RESUMO

A fabricação e descarte desenfreado de materiais plásticos provenientes do petróleo contribuiu, ao longo das décadas, para o agravamento do efeito estufa e o crescimento exponencial de lixo plástico no planeta. As propostas de desenvolvimento, consumo e reciclagem de materiais poliméricos são incentivadas pela indústria e consumidores com a finalidade de amenizar o problema ambiental existente. No entanto, para que um material reciclado sirva para as mesmas aplicações que um material virgem, é necessário conhecer suas propriedades, pois sabe-se que na reciclagem o material pode sofrer algum grau de degradação, comprometendo conseqüentemente sua aplicação. O PEAD Verde, material deste estudo, é um polímero proveniente da cana-de-açúcar brasileira considerado um biopolímero não-biodegradável, sendo então importante conhecer os efeitos ocasionados quando é submetido a reciclagem mecânica. O objetivo deste estudo foi analisar o efeito do reprocessamento de 5 ciclos em extrusora, sob duas diferentes condições de processamento (uma condição mais severa de degradação e outra mais branda e temperatura de processamento) e comparar as propriedades do PEAD Verde com o PEAD proveniente do Petróleo. Ensaio mecânicos (tração, impacto e dureza), reológicos (MFR e reometria oscilatória), térmicos (DSC e TGA), estruturais (DRX e FTIR), óticos (cor-CIELAB) foram realizados. Os resultados mostraram o amarelecimento de ambos os materiais após os 5 ciclos de reprocessamento. As alterações nas propriedades mecânicas não foram significativas e não comprometem significativamente os materiais. Pela análise do Ponto de Cruzamento, os materiais processados na condição menos severa de degradação apresentaram diminuição da MM, enquanto que as amostras processadas na condição mais severa apresentaram aumento da MM, sugerindo que um mecanismo de degradação por cisão de cadeias é predominante em um primeiro reprocessamento e uma degradação do tipo reticulação em um quinto reprocessamento. O aumento da cristalinidade nas amostras processadas na condição mais severa sugeriu um mecanismo de degradação por reticulação, já a diminuição da cristalinidade nas amostras processadas na condição menos severa indicou um mecanismo de degradação por cisão de cadeias.

ABSTRACT

The manufacture and unrestrained disposal of plastic materials from petroleum has contributed, over the decades, to the worsening of the Greenhouse Effect and the exponential growth of plastic waste on the planet. The proposals for development, consumption and recycling of biopolymeric materials are encouraged by industry and consumers in order to alleviate the existing environmental problem. However, for a recycled material to serve the same applications as non-recycled material, it is necessary to know its properties, since it is known that in recycling the material can suffer some degree of degradation, consequently compromising its application. Green HDPE, a material of this study, is a biopolymer from Brazilian sugar cane considered a non-degradable biopolymer, and it is therefore important to know the effects caused when it is submitted to recycling. The objective of this study was to analyze the effect of reprocessing of 5 cycles in an extruder under two different processing conditions (a more severe condition of degradation and a less severe condition, altering screw profile and processing temperature) and to compare the properties of the Green HDPE with Petroleum HDPE submitted to same methodology. Mechanical (Tensile strength, Izod impact, Shore D), rheological (MFR and Oscillatory Rheometry), thermal (DSC, TGA), structural (XRD and FTIR), optical (CIELAB) tests were performed. Yellowing of both materials was observed after the 5 cycles of reprocessing. Changes in mechanical properties were not significant and did not significantly compromise materials. It was verified changes in the DMM and MM of the materials, as well as changes in crystallinity and viscosity due to reprocessing. The materials processed in the less severe condition of degradation showed decrease of the MM, while the samples processed in the most severe condition presented increase of the MM, suggesting a mechanism of degradation by chain scission is predominant in a first reprocessing and a degradation of the crosslinking type in fifth reprocessing. The Increasing of crystallinity degree in the processed samples in the more severe condition suggested a mechanism of degradation by crosslinking, since the decrease of the crystallinity degree in the samples processed in the less severe condition indicated a mechanism of degradation by chain scission.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do Polietileno.	16
Figura 2: Equação de polimerização do polietileno.	16
Figura 3: Estruturas de diferentes tipos de Polietilenos	18
Figura 4: Obtenção do Polietileno Verde	19
Figura 5: a) Raio de Giração b) Modelo de Reptação	26
Figura 6: Variação de DMM e MM pelo Ponto de Cruzamento	28
Figura 7: Mecanismo de Degradação por Cisão de Cadeias	34
Figura 8: Mecanismo de Degradação por Eliminação na Cadeia	34
Figura 9: Degradação Oxidativa	35
Figura 10: Representação do ciclo de extrusões em mono-rosca a 180 °C.....	41
Figura 11: Representação do ciclo de extrusões em dupla-rosca a 220 °C.....	41
Figura 12: Corpo-de-prova para Ensaio de Tração conforme ASTM D 638	42
Figura 13: Representação do sistema CIELAB.....	45
Figura 14: Gráfico de Barras com os resultados de MFR.	46
Figura 15: Zoom das curvas de Viscosidade Complexa	47
Figura 16: Análise do Ponto de Cruzamento.....	49
Figura 17: Curva TG das amostras de PEAD Petroquímico.....	51
Figura 18: Curva TG das amostras de PEAD Verde	51
Figura 19: Curva DTG das Amostras de PEAD Petroquímico.....	52
Figura 20: Curva DTG das amostras de PEAD Verde	52
Figura 21: Curva DRX do PEAD Petroquímico processado em Mono-rosca.....	54
Figura 22: Curva DRX do PEAD Petroquímico processado em Dupla-rosca	54
Figura 23: Curva DRX do PEAD Verde processado em Mono-rosca.....	55
Figura 24: Curva DRX do PEAD Verde processado em Dupla-rosca.....	55
Figura 25: Espectro no FTIR do PEAD Verde.....	56
Figura 26: Espectro no FTIR do PEAD Petroquímico.	56
Figura 27: Curvas de Tensão X Deformação das amostras analisadas.....	59
Figura 28: Valores para o Ensaio de Impacto.....	60
Figura 29: Amostras de PEAD Petroquímico	62
Figura 30: Amostras de PEAD Verde.....	62
Figura 31: Viscosidade Complexa das amostras de PEAD Petroquímico.....	77
Figura 32: Viscosidade Complexa das amostras de PEAD Verde	77
Figura 33: Módulo de Perda e Armazenamento PEAD Petroquímico	78
Figura 34: Módulo de Perda e Armazenamento PEAD Verde.....	78
Figura 35: Quadro comparativo dos valores de cristalinidade para DRX e DSC.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do PEAD	20
Tabela 2: Propriedades do PEAD relacionadas à densidade, à MM e à DMM	24
Tabela 3: Propriedades das resinas virgens de PEAD Verde e PEAD Petroquímico	39
Tabela 4: Nomenclatura das amostras e condições de processamento	39
Tabela 5: Informações sobre as extrusoras utilizadas no processamento do material.....	40
Tabela 6: Valores para G_c	48
Tabela 7: Valores de DSC.....	50
Tabela 8: Valores Médios do Ensaio de Tração	58
Tabela 9: Valores do Ensaio de Dureza Shore D	61
Tabela 10: Valores para diferença de cor.....	61
Tabela 11: Quadro do PEAD Verde com as propriedades observadas.	63
Tabela 12: Quadro do PEAD Petroquímico com as propriedades observadas	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 MOTIVAÇÃO	13
3 OBJETIVOS	15
3.1 OBJETIVO GERAL.....	15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	16
4.2 PROPRIEDADES DO PEAD	20
4.2.1 Propriedades Reológicas do PEAD.....	24
4.2.2 Propriedades Térmicas do PEAD.....	28
4.2.3 Propriedades Mecânicas do PEAD	30
4.3 RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	31
4.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS.....	31
4.4.1 Fatores que Ocasionam a Degradação de Polímeros.....	32
4.4.2 Tipos de Degradação	33
4.4.2.1 Cisão e Reticulação de Cadeias.....	33
4.4.2.2 Degradação sem Cisão de Cadeia.....	34
4.4.2.3 Degradação Oxidativa	35
4.4.3 Degradação no Processamento do PEAD	35
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
5.1 MATERIAIS	39
5.2 METODOLOGIA.....	40
5.2.1 Processamento.....	40
5.2.2 Confeção dos corpos-de-prova e amostras para análises.....	42
5.2.3 Índice de Fluidez (MFR)	42
5.2.4 Reometria Oscilatória por placas paralelas	42
5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
5.2.6 Termogravimetria (TGA).....	43
5.2.7 Difractometria de Raios X (DRX).....	43
5.2.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	44
5.2.9 Ensaios Mecânicos.....	44

5.2.9.1 Resistência à Tração.....	44
5.2.9.2 Resistência ao Impacto	44
5.2.9.3 Dureza Shore	45
5.2.10 Colorimetria por CIELAB	45
6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	46
6.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFR)	46
6.2 REOMETRIA OSCILATÓRIA POR PLACAS PARALELAS	46
6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	50
6.4 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	50
6.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	53
6.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	56
6.7 ENSAIOS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	57
6.7.1 Resistência à Tração.....	57
6.7.2 Resistência ao Impacto	59
6.7.3 Dureza Shore tipo D.....	60
6.8 COLORIMETRIA POR CIELAB PROPRIEDADES OPTICAS.....	61
7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	63
7.1 ASPECTOS REOLÓGICOS.....	64
7.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS.....	66
7.3 ASPECTOS MECÂNICOS	67
7.4 ASPECTOS TÉRMICOS	68
7.5 ASPECTOS VISUAIS.....	69
8 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS.....	72
APÊNDICE A – Resultados de Reometria Oscilatória.....	77
APÊNDICE B – Módulo de Perda e Armazenamento	78
APÊNDICE C – Valores de Cristalinidade.....	79

1 INTRODUÇÃO

O uso do Petróleo ao longo dos anos para a fabricação de artefatos plásticos, também contribuiu para o agravamento do Efeito Estufa. As propostas de desenvolvimento e utilização de polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, em substituição aos polímeros provenientes do petróleo são a expectativa de uma alternativa para solucionar os atuais problemas ambientais. (MORES, 2013).

As demandas em relação à produção e ao consumo sustentáveis estão crescendo cada vez mais. As indústrias que optam por utilizar plástico reciclado para a fabricação dos seus produtos ganham em competitividade e produtividade. Entretanto, para que um material reciclado possa ter o seu uso incentivado dentro da indústria e possa servir para as mesmas aplicações onde um material não-reciclado é utilizado, torna-se necessário conhecer suas propriedades. (KRUTER, et al., 2012).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é muito consumido devido a sua utilização no setor de embalagens e representa 30% do resíduo plástico gerado no Brasil. Além de contribuir expressivamente com o resíduo sólido urbano, o PEAD é usualmente obtido de fontes fósseis, não renováveis, cujo processo de obtenção é reconhecido por suas consequências no agravamento do efeito estufa. (CARASCHI e LEÃO, 2002) O polietileno de alta densidade Verde (PEAD Verde) – material estudado nesta pesquisa – é fabricado pela *Braskem S.A* e tem como fonte de matéria-prima o etanol proveniente da cana-de-açúcar Brasileira, e não a nafta proveniente do petróleo.

A *Braskem S.A.* garante que o PEAD Verde *I'm green™* possui as mesmas propriedades físicas e aplicações do PEAD derivado do petróleo, e que ainda, o PEAD Verde reciclável na mesma cadeia de reciclagem do PEAD tradicional. Entretanto, estudos recentes mostraram que há pequenas divergências entre propriedades do material poliolefínico e do material biopolimérico. (FAQ - Braskem, 2017)

No presente estudo foram considerados ensaios mecânicos, térmicos e reológicos para analisar o comportamento do PEAD Verde reprocessado e sua resina, a fim de verificar se houveram modificações significativas nas propriedades do material conforme o número consecutivo de reprocessamentos. Para efeito comparativo, o PEAD proveniente de fonte petroquímica também foi considerado neste estudo.

2 MOTIVAÇÃO

Atualmente enfrentamos um problema grave ocasionado pelo excesso de lixo plástico no planeta. Tendo em vista que a maioria do material plástico existente não é biodegradável, pois não se decompõe sob ação de microrganismos, tem-se então uma grande quantidade de plástico não-biodegradável que permanecerá por muitos anos poluindo o meio-ambiente e ainda ocasionando problemas de saúde pública e problemas socioeconômicos. A reciclagem de materiais plásticos tem sido a maneira mais fácil até agora de tentar amenizar este estoque de lixo plástico existente no planeta. O polietileno está entre os polímeros reciclados por um maior número de empresas recicladoras e entre as principais aplicações dos polímeros reciclados estão as utilidades domésticas. (CANTO, 1995; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005)

As indústrias que optam por utilizar plástico reciclado para a fabricação dos seus produtos ganham em competitividade e produtividade, pois o custo da matéria-prima – no caso o material reciclado, e não a resina virgem – é menor. Entretanto, para que um material reciclado possa ter o seu uso incentivado dentro da indústria de artefatos plásticos e possa servir para as mesmas aplicações onde um material não-reciclado é utilizado, torna-se necessário conhecer suas propriedades – mecânicas, químicas, ópticas, físicas, etc. – e seu limite de reprocessabilidade – quantidade de vezes que o material sofreu o processo de reciclagem – para que se consiga produzir produtos sem que a qualidade final do produto seja afetada. (MORES, 2013)

Outro problema ambiental que avança exponencialmente é a escassez do petróleo – um recurso natural de fonte não-renovável – que é fonte de matéria-prima de todo o material plástico existente no planeta desde o início da produção de artefatos fabricados em plástico no século passado. (CANTO, 1995) Enquanto a produção de polímeros de fonte petroquímica contribui para o agravamento do efeito estufa, a perspectiva de obtenção de polímeros a partir de fontes renováveis se constitui numa alternativa sustentável, pois, além de não fazer uso de uma fonte fóssil, contribui para a captura de CO₂ da atmosfera. (JAIN e TIWARI, 2015; MORES, 2013)

O PEAD Verde é um material inovador que tem como fonte de matéria-prima o etanol da cana-de-açúcar brasileira. É pioneiro no mercado, pois em termos mundiais é o primeiro plástico certificado produzido a partir de fonte renovável e por isso é considerado um Biopolímero pela Associação de Materiais Bioplásticos Européia.¹ Sendo então um material de fonte renovável, é interessante e importante que o uso deste material seja estimulado na indústria de artefatos plásticos. (KRUTER, et al., 2012)

A utilização de um material ecológico e sustentável, como é no caso o PEAD Verde, agrega valor ao produto final e desperta interesse no consumidor em adquiri-lo. Além de o seu uso tornar-se um diferencial competitivo para as empresas que o utilizarem. (MORES, 2013)

Para que a indústria opte pelo uso do PEAD Verde é necessário que tenha conhecimento e informações disponíveis sobre as propriedades e comportamento deste biopolímero. Os produtos plásticos obtidos a partir dos processos de fabricação mecânica são frequentemente afetados pelas propriedades da matéria-prima utilizada, bem como por fatores inerentes ao processo de transformação utilizado, tais como: degradação térmica, oxidativa, mecânica e química, por exemplo. O efeito do processamento na qualidade do produto final torna-se crítico nos processos de reciclagem, quando o polímero é submetido a etapas sucessivas de processamento, submetendo o material a ciclos térmicos e mecânicos em ambiente oxidante capazes de ocasionar diferentes processos degradativos, os quais afetam, em alguma extensão, várias de suas propriedades.

Com a finalidade de amenizar o agravamento de lixo plástico e o esgotamento dos recursos naturais para a produção de matéria plástica, pesquisar materiais e alternativas provenientes de fontes renováveis é de grande necessidade e importância para a sustentabilidade do planeta. A necessidade da construção de um acervo com informações sobre o comportamento deste “novo material” sob condições de reciclagem primária justifica o estudo proposto por este projeto.

¹ European Bioplastics Association, Alemanha, 1993. WebSite: <https://www.european-bioplastics.org>

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos ocasionados nas propriedades óticas, mecânicas, térmicas e reológicas do PEAD Verde submetido a sucessivos ciclos de reprocessamento em extrusora sob diferentes condições de processamento, simulando situações decorrentes da reciclagem primária do material.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

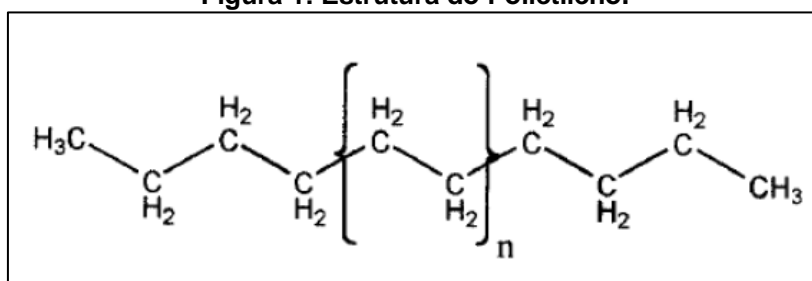
- Analisar o efeito do reprocessamento em extrusão, sob duas diferentes condições de processamento (condição branda em extrusora mono-rosca e condição severa em extrusora dupla-rosca co-rotante) nas propriedades do material polimérico;
- Avaliar as propriedades mecânicas (resistência à tração e ao impacto), térmicas (temperatura e entalpia de fusão), estruturais (grau de cristalinidade), óticas (alteração de cor) e reológicas do polímero;
- Comparar as alterações das propriedades entre PEAD Verde e PEAD Petroquímico;
- Contribuir para a elucidação do mecanismo predominante de degradação do PEAD em processamento em extrusora.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos cinco tipos de polietileno (PE) existentes e é classificado como um polímero termoplástico do grupo das poliolefinas. Segundo Peacock (2000) todo polietileno é obtido a partir do eteno e têm suas estruturas químicas com ligações atômicas do tipo carbono-carbono que são ligados covalentemente com átomos de hidrogênio. A estrutura química do polietileno é representada esquematicamente na Figura 1.

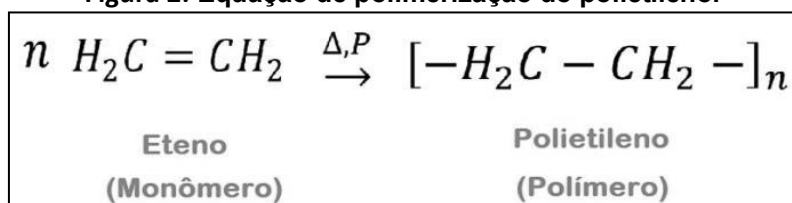
Figura 1: Estrutura do Polietileno.



Fonte: (PEACOCK, 2000)

Canto e Peruzzo (2002) apresentam em seu livro a equação da reação química para a obtenção do PE (conforme Figura 2), onde a molécula de eteno (monômero), através da reação química (polimerização por adição) em presença de um catalisador em uma determinada condição de pressão e temperatura, se transformará na macromolécula polietileno.

Figura 2: Equação de polimerização do polietileno.



Fonte: (CANTO e PERUZZO, 2002)

Nessa reação de polimerização de adição toma-se parte de muitas moléculas do reagente (n é um número muito grande, geralmente aproximadamente 100 mil moléculas do monômero eteno).

A principal diferença entre os tipos de polietilenos é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Os parâmetros que determinarão o tipo de polietileno são: a quantidade de comonômero em sua síntese, presença de

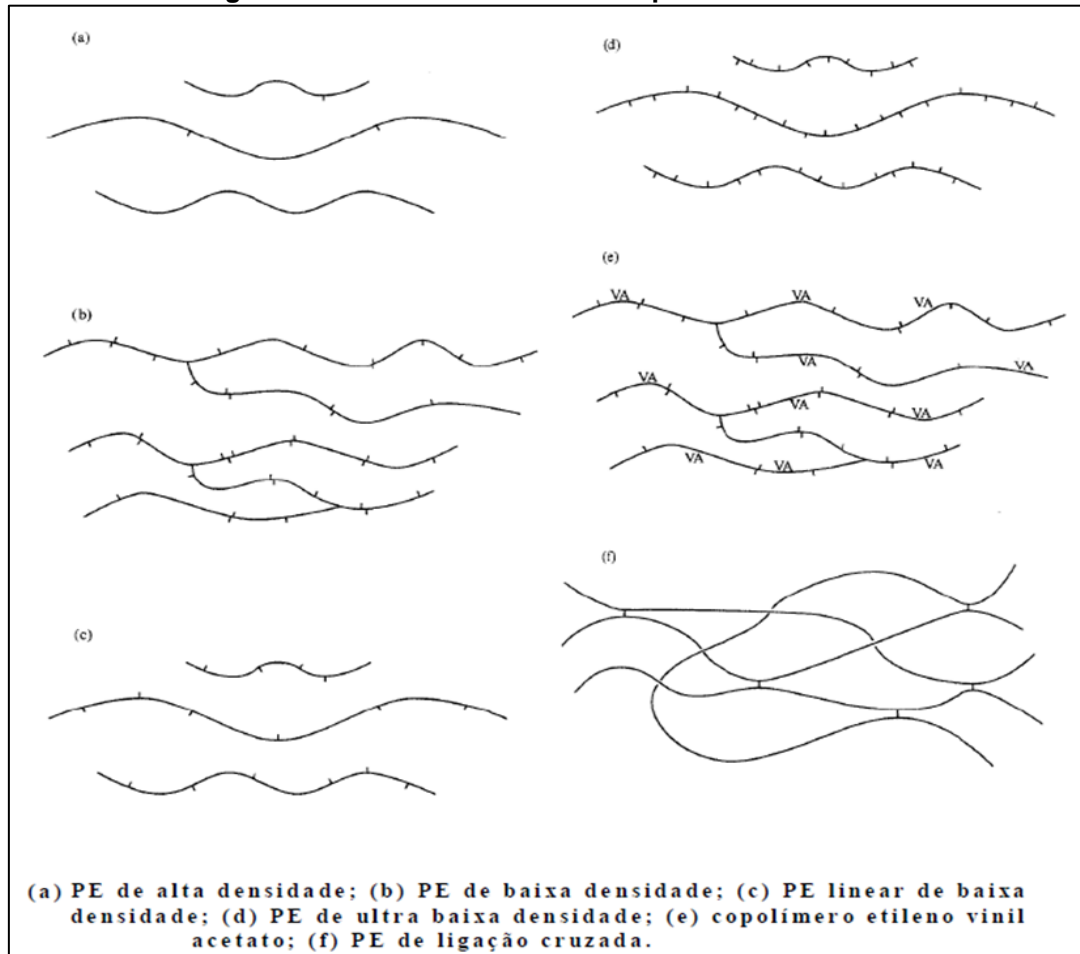
ramificações na cadeia polimérica, a massa molar e sua densidade.

As ramificações na cadeia polimérica influenciam no grau de cristalinidade do polímero. Considerando que as regiões cristalinas apresentam empacotamento maior do que as regiões não-cristalinas, a densidade final da resina aumentará se o grau de cristalinidade aumentar. Geralmente, quanto maior é a quantidade de ramificações, menor é a densidade da resina. (PEACOCK, 2000)

Alterando-se as condições (pressão, temperatura e catalisador) em que ocorre a reação de polimerização para a síntese do PE, as indústrias conseguem variar as propriedades do polímero fabricado. A formação de longas moléculas do Polietileno ($n = 100.000$) conduz a um material sólido em que as moléculas unem-se fortemente, o resultado é o *Polietileno de Alta Densidade* (PEAD). Quando, por outro lado opta-se por condições que levam a formação de moléculas menores (onde $n = 500$) e ramificadas, obtém-se um material sólido em que não se consegue compactar-se com tanta eficiência, o resultado é o *Polietileno de Baixa Densidade* (PEBD), um material mais flexível que o PEAD. (CANTO e PERUZZO, 2002)

Os diversos tipos de polietilenos existentes exibem uma variação em suas propriedades quando comparados entre si. (PEACOCK, 2000) A Figura 3 mostra a representação esquemática de diferentes tipos existentes de polietileno. É possível compreender que as diferentes ramificações na cadeia polimérica do material influenciam nas suas propriedades e posteriormente em sua aplicação na indústria de artefatos plásticos.

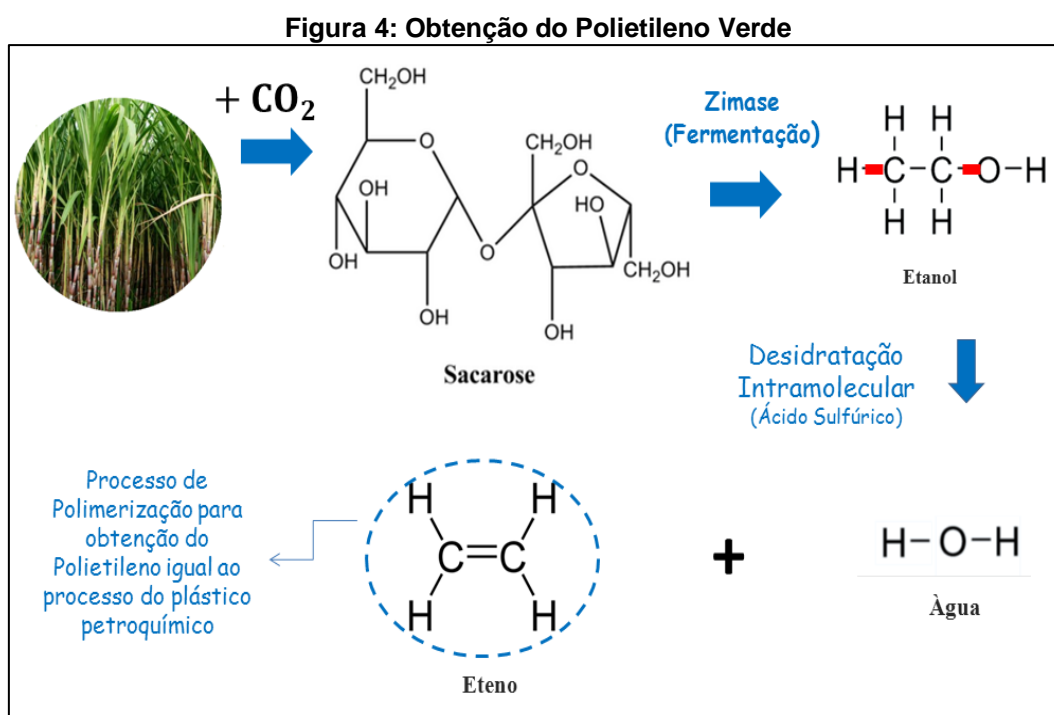
Figura 3: Estruturas de diferentes tipos de Polietilenos



Fonte: (PEACOCK, 2000)

A principal fonte de matéria-prima para obtenção de polímeros é baseada em origem fóssil: Ao longo de milhares de anos, restos de animais e vegetais mortos depositaram-se no fundo de lagos e mares e, lentamente, foram cobertos por sedimentos (pó de calcário, areia, etc), que, posteriormente transformaram-se em rochas sedimentares (calcário e arenito) e as altas pressões e temperaturas exercidas sobre essa matéria orgânica causaram reações químicas complexas, formando o petróleo, uma complexa mistura de hidrocarbonetos. Nas refinarias as diferentes frações são separadas nas torres de fracionamento. (CANTO e PERUZZO, 2002) O gás eteno, matéria-prima para produção de diversos polímeros, pode ser produzido tanto através da nafta quanto do etano, derivado do gás natural. Entretanto, o custo de aquisição da nafta é superior ao do etano. A nafta é encaminhada das refinarias para as centrais de matérias-primas onde é decomposta para produzir produtos petroquímicos básicos, entre eles o eteno, para as indústrias de 2ª geração.

Alternativamente à fonte fóssil, não renovável, o monômero eteno pode ser obtido a partir de fontes de matéria-prima vegetal renovável, tal como a cana-de-açúcar, conforme mostra a Figura 4. A cana-de-açúcar faz seu processo de fotossíntese captando CO₂ da atmosfera e produzindo em seu interior a sacarose, na refinaria, o melaço da cana que contém a sacarose é fermentado e então é produzido o álcool da cana-de-açúcar, o etanol. O etanol passa por um processo de desidratação, sendo transformado finalmente em gás eteno. (FAQ - Braskem, 2017)



Fonte: Adaptada por (ARAUJO, 2014), site de Braskem

A transformação do eteno em PEAD pode ser efetuada em diferentes processos de polimerização por adição. Os mais conhecidos são “Ziegler-Natta” e “Phillips”. Coutinho *et al.* (2003) comentam as diferenças entre os processos de obtenção do PEBD e PEAD. Nestes processos, o monômero eteno, em seu estado gasoso, é adicionado ao recipiente de reação sob pressão relativamente baixa (em torno de 10 atm a 50 atm, dependendo do processo), à temperatura variando 30 °C a 100 °C (também dependendo do processo utilizado). Para a polimerização utiliza-se um catalisador geralmente um alquil-alumínio e TiCl₄. O calor do processo de polimerização é retirado por um sistema de arrefecimento. Do processo de polimerização surge então o polietileno, sintetizado como pó ou em grânulos dependendo do seu processo de polimerização. Após a conclusão

da reação de polimerização, o catalisador é decomposto pela admissão de água ou álcool, e então o polímero é filtrado ou centrifugado, lavado, e seco.

4.2 PROPRIEDADES DO PEAD

Tomasi (2013) comenta em sua dissertação que os polietilenos em geral, caracterizam-se por sua tenacidade, possuem boa resistência química, baixo coeficiente de atrito, têm absorção de umidade praticamente nula e são considerados de fácil processamento. De acordo com sua densidade os polietilenos podem ser classificados em três categorias: baixa, média e alta densidade.

Este trabalho dá enfoque apenas em informações sobre PEAD. A norma ASTM D1248 que classifica o PEAD e define suas características e parâmetros como densidade, massa molar e distribuição de massa molar (DMM) que influenciam em diversas propriedades deste polímero.

A Tabela 1 a seguir é uma adaptação da norma ASTM D1248, Coutinho *et al.* (2013) e Sanches (2002) dos valores encontrados na literatura para o PEAD.

Tabela 1: Propriedades do PEAD

Propriedades	De Coutinho <i>et al.</i> (2003)
Densidade (g/cm ³)	0,94 a 0,97
Índice de Refração	1,53
Temperatura de Fusão (°C)	125 a 135
Temperatura de Cristalização (°C)	132
Ponto de Escoamento (MPa)	25 a 35
Módulo de Elasticidade (MPa)	800 a 900
Resistência à Tração (MPa)	20 a 40
Alongamento no Escoamento (%)	10 a 12
Alongamento na Ruptura (%)	50 a 1200
Resistência ao Impacto (kJ/m ²)	30
Dureza - Brinell (MPa)	50 a 60
Dureza - Rockwell	65
Temperatura de Fragilidade (°C)	de -140 a -70
Condutividade Térmica (W/mK)	0,42 a 0,44
Resistência ao Cisalhamento (MPa)	20 a 36
Cristalinidade (%)	75 a 95
Massa Molar Média	50000 a 250000

Fonte: Adaptado (COUTINHO, *et al.*, 2003; SANCHES, 2002)

A rigidez e a resistência à tração do PEAD são consideravelmente maior quando comparadas aos outros tipos de polietilenos. Por consequência, possui resistência ao impacto menor – característica comum em um material rígido – mas ainda assim, seu valor é maior se comparado com outros termoplásticos.

O PEAD possui cadeias lineares não-ramificadas em sua estrutura molecular, e isto permite que sua organização estrutural tenha um maior alinhamento e empacotamento das cadeias, consequentemente tendo um elevado grau de cristalinidade e maior densidade em relação aos outros tipos de polietileno. Em função da alta cristalinidade que o PEAD possui, o material acaba apresentando também maior impermeabilidade à água e resistência química à temperatura ambiente. (COUTINHO, et al., 2003)

Considera-se cristalinidade em polímeros como o nível de “empacotamento” de cadeias moleculares para produzir uma estrutura atômica ordenada. O grau de cristalinidade de um determinado plástico pode ter uma influência bastante significativa sobre as propriedades mecânicas, considerando que o grau de cristalinidade é afetado pela extensão das ligações secundárias intermoleculares. (CALLISTER, 2008) A linearidade das cadeias do PEAD e consequentemente sua maior densidade fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes do que nos outros Polietilenos. Com esta estrutura molecular com maior alinhamento e linearidade, as forças intermoleculares do tipo van der Waals agem mais intensamente e, como consequência disto-a fusão ocorre em temperatura mais alta do que nos outros polietilenos. Devido à cristalinidade e à diferença do índice de refração entre as fases amorfas e cristalinas do PEAD, os filmes poliméricos produzidos em PEAD são menos transparentes do que filmes fabricados de PEBD por exemplo. (COUTINHO, et al., 2003)

Em temperatura ambiente, o PEAD é insolúvel em todos os solventes. Em temperaturas elevadas, a sua solubilidade em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente. Embora a insolubilidade à solventes em temperatura ambiente, o PEAD absorve lentamente os hidrocarbonetos e o hidrocarbonetos halogenados pelo seu inchamento. A

solubilidade em solventes depende da densidade do polímero, sendo que os de maior densidade possuem menor solubilidade, então, quando comparado aos outros tipos de polietileno, o PEAD possui menor solubilidade. (MILES e BRISTON, 1975)

O PEAD exibe baixa reatividade química e é relativamente resistente ao calor, porém, processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Além disso, sob baixas temperaturas pode ocorrer degradação foto-oxidativa. (COUTINHO, et al., 2003) Em relação ainda às propriedades químicas do PEAD, quando o material é submetido a esforços poliaxialmente em contato com certos líquidos ou vapores polares, pode ocorrer fratura ou fragilização do material. (MILES e BRISTON, 1975)

A cristalinidade característica do PEAD tem grande influência nas suas propriedades abaixo da temperatura de fusão (T_f). Quando o material é aquecido acima da T_f , os cristalitos em sua estrutura molecular são desfeitos, mas a matriz polimérica é ainda mantida coesa pelas ligações intermoleculares e o material então comporta-se como um gel. Qualquer força aplicada ao sistema faz com que este se deforme de maneira elástica. (BEVERIDGE e SABISTON, 1987; KURIAN, et al., 1992)

Na tese de Wolf (2004) é comentado que as propriedades químicas, térmicas e físicas do PEAD são influenciadas principalmente por três variáveis que são controladas durante o processo de polimerização (síntese): a densidade, a massa molar média (MM) e a distribuição de massas molares (DMM). A natureza dos catalisadores no processo de polimerização também pode influenciar nas propriedades do PEAD, permitindo a produção de materiais com desempenho diferenciados.

O aumento da densidade do PEAD implica no aumento das seguintes propriedades do material final: rigidez, resistência à tração, resistência à abrasão, dureza, ponto de amolecimento, viscosidade do fundido, impermeabilidade, resistência química à temperatura ambiente, brilho. Em relação as suas propriedades térmicas, o aumento da densidade do PEAD consequentemente

promove também o aumento da temperatura de amolecimento Vicat e o aumento da temperatura de deflexão térmica, assim diminuído a deformação do artefato final. Ao mesmo tempo, o aumento da densidade do PEAD promove então a diminuição da resistência ao impacto, da flexibilidade, da transparência e da resistência ao tensofissuramento. A resistência ao intemperismo e a facilidade de processamento do PEAD não são influenciadas pela sua densidade, mas sim pela utilização de aditivos no processo de produção. (WOLF, 2004)

A massa molar média do polímero influencia na viscosidade do mesmo, embora esta propriedade também depende da temperatura e da taxa de cisalhamento utilizadas nos processos de fabricação de artefatos plásticos. O aumento da massa molar do polímero influencia no aumento da resistência ao fluxo, da resistência ao impacto, da resistência à tração, da resistência química à temperatura ambiente. Ao mesmo tempo diminui o brilho e a facilidade de processamento do PEAD.

Entretanto, não se deve tomar apenas a massa molar como parâmetro para supor a processabilidade do PEAD, para isto também deve-se observar a DMM, que também afeta na processabilidade do material. (WOLF, 2004) Para o PEAD este índice varia entre 3 e 30. Muitas vezes o PEAD com uma DMM estreita tem maiores dureza, resistência ao impacto e viscosidade do fundido. Quando o PEAD tem uma DMM larga, este apresenta melhor processabilidade e, geralmente, maior inchamento. A DMM do PEAD não influencia significativamente na transparência, no brilho e na permeabilidade do material. (WOLF, 2004) A DMM larga também pode ser relacionada com um menor grau de emaranhamento das cadeias moleculares do material. (BRETAS e D'AVILA, 2000)

A Tabela 2 de Wolf (2004) apresenta resultados práticos que mostram tendências relativas à influência da densidade, massa molar e DMM do PEAD como parâmetros que podem influenciar em algumas propriedades finais do material:

Tabela 2: Propriedades do PEAD relacionadas à densidade, à MM e à DMM

Propriedade	Aumentando a Densidade	Diminuindo a MM	Estreitando a DMM
Módulo de Elasticidade	Aumenta	Diminui	Pouco maior
Resistência à Tração	Aumenta	Diminui	Pouco maior
Resistência ao Impacto	Diminui	Diminui	Pouco Maior
Resistência à abrasão	Muito Maior	Pouco Menor	Não afeta
Dureza	Muito Maior	Pouco Menor	Aumenta
Ponto de amolecimento	Muito maior	Pouco Menor	Pouco maior
Viscosidade do Fundido	Aumenta	Diminui	Aumenta
Flexibilidade	Diminui	Diminui	Aumenta
Resistência ao tensofissuramento	Diminui	Diminui	Aumenta
Permeabilidade	Diminui	Pouco menor	Não afeta
Resistência Química à temp. Ambiente	Aumenta	Diminui	Não afeta
Brilho	Aumenta	Aumenta	Não afeta
Transparência	Diminui	Aumenta	Não afeta
Facilidade de Processamento	Não afeta	Aumenta	Diminui

Fonte: WOLF, 2004, pág. 54

4.2.1 Propriedades Reológicas do PEAD

A Reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo (escoamento) da matéria. Quando o material é submetido a uma deformação, este material apresenta uma resistência ao fluxo chamada *Viscosidade*. Esta propriedade do material afeta completamente as características do processamento, assim como, na fabricação de produtos pelos processos de sopro, extrusão e injeção. A avaliação da viscosidade ajuda a compreender o comportamento do material nos processos de fabricação de artefatos plásticos. (BRETAS e D'AVILA, 2000)

As propriedades reológicas do PEAD no estado fundido são de muita importância por auxiliar na solução de muitos problemas de processamento de polímeros, tais como: variações na espessura de filmes plásticos, propriedades óticas, instabilidade de dimensões das peças, baixa produtividade durante os processos de fabricação de produtos e propriedades mecânicas ruins. Além de descreverem o comportamento do fluxo do material em seu estado fundido e na transição para o estado gel, também auxiliam indiretamente na avaliação de estruturas moleculares, emaranhamento de cadeias e densidade de reticulação do material. (DEALY e WISSBRUN, 1995; ROHN, 1995)

Assim como outros polímeros termoplásticos, o PEAD é um material constituído de moléculas de cadeias longas que são chamadas de macromoléculas. O elevado peso molecular das macromoléculas faz com que estas adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas. Este emaranhamento não é um processo estático e permanente, mas sim dinâmico, pois as macromoléculas estão em contínuo movimento no seu estado fundido. A intensidade e a duração destes emaranhamentos determinarão o tempo de relaxação do material após a aplicação de uma tensão, já que as macromoléculas sempre tentarão voltar ao seu estado de equilíbrio, ou seja, adquirir conformações de cadeias aleatórias. (BRETAS e D'AVILA, 2000)

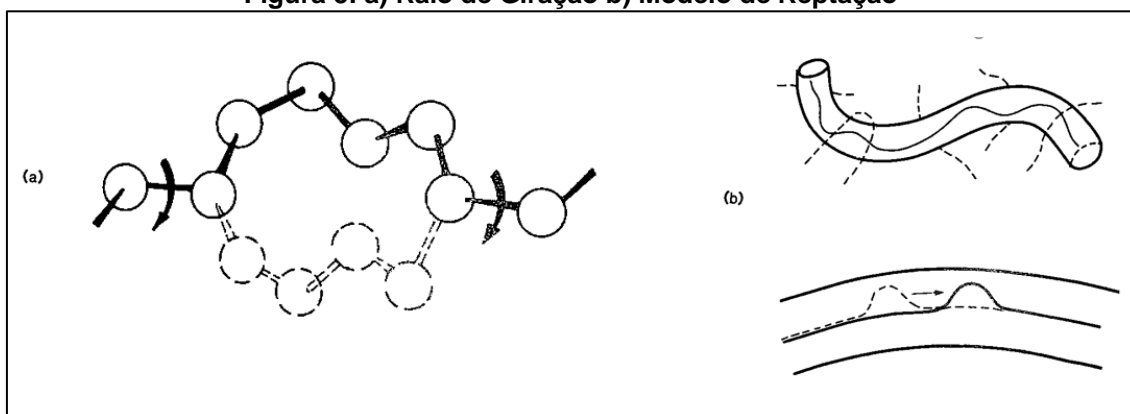
As relações entre a tensão aplicada ao material e a taxa de deformação definem reologicamente o material. Existem dois tipos de comportamentos reológicos: *Newtoniano* e *Não-Newtoniano*. Para um fluido newtoniano a viscosidade é constante, ou seja, ela não depende da taxa de deformação, entretanto, em um fluido não-newtoniano – como é o caso dos materiais plásticos – a viscosidade é dependente da taxa de deformação. (BRETAS e D'AVILA, 2000)

Quando a taxa de deformação é aumentada em um material plástico, a viscosidade diminui, pois as moléculas são alinhadas na direção do fluxo ou ocorre cisão das cadeias poliméricas durante o processo. No estágio antes da aplicação de uma tensão cisalhante, as moléculas estão emaranhadas com uma orientação molecular inicial, no estágio após a aplicação da tensão cisalhante ocorre uma deformação e então o fluxo do material e as moléculas são alinhadas em direção ao fluxo e pode ocorrer a cisão das cadeias poliméricas. (MANRICH, 2005)

As moléculas estruturam-se diferentemente durante o escoamento em função do grau de deformação (cisalhamento) e o gradiente de velocidade causados pela diferença de pressão entre a parede e o centro do tubo capilar. Essas diferenças na estrutura molecular são responsáveis também pela alteração da viscosidade. (MANRICH, 2005)

A introdução de ramificações longas na cadeia polimérica do PEAD tem dois efeitos opostos: o primeiro é que o raio de giração molecular é diminuído resultando em menos entrelaçamentos e em uma menor viscosidade, já o segundo efeito oposto ocorre quando o comprimento da ramificação é suficientemente longo para ser entrelaçado. (DEALY e WISSBRUN, 1995; HARLIN e HEINO, 1995) A matriz polimérica que contém entrelaçamentos tende a apresentar um maior tempo de relaxação em relação a uma sem entrelaçamentos e este comportamento está de acordo com a teoria de reptação de P.G. de Gennes, onde uma cadeia linear relaxa difundindo-se através de um “tubo” de entrelaçamentos. (COWIE, 1996) A Figura 5 ilustra os comportamentos mencionados, em “a” referindo-se ao raio de giração da cadeia polimérica e em “b” ao modelo de reptação.

Figura 5: a) Raio de Giração b) Modelo de Reptação



Fonte: Adaptado, (COWIE,1996)

Bersted *et al.* (1981) desenvolveram um modelo matemático para o comportamento reológico do polietileno, com o qual verificaram que a níveis extremamente baixos de ramificação, como é o caso da estrutura molecular do PEAD, a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento aumenta com o teor de ramificações devido a uma elevação na concentração do componente ramificado mais viscoso. Porém, com o aumento das ramificações, o raio de giração das moléculas diminui, a viscosidade à baixas taxas de cisalhamento chega então a um valor máximo e começa a decrescer.

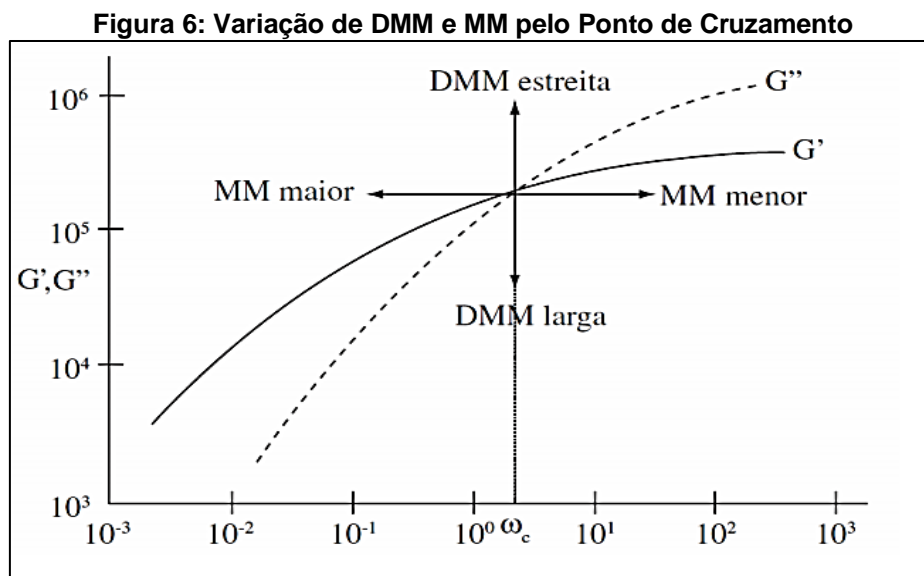
Phillips e colaboradores estudaram sobre ligações-cruzadas em polímeros e descobriram que a espessura lamelar do PEBD seria limitada pelos

níveis de ramificação no material. Consideraram possível que as ligações-cruzadas no PEAD funcionem de maneira semelhante às ramificações do PEBD no controle da espessura lamelar, supondo também que os altos valores de cristalinidade poderiam ser entendidos em termos do comprimento molecular entre ligações-cruzadas que seriam capazes de cristalizar. (GOHIL E PHILLIPS, 1986) Phillips também comentou em estudo posterior que ligações-cruzadas não diminuem radicalmente a cristalinidade do PEAD até que uma alta densidade de ligações-cruzadas seja alcançada. As ligações-cruzadas também poderiam limitar a espessura lamelar gerando mais cristais através do mecanismo de ramificação e conseqüentemente aumentando a cristalinidade do material. Decréscimos em parâmetros de célula unitária seriam mais proeminentes onde há ocorrência de uma alta densidade de ligações-cruzadas, onde o grau de cristalinidade começa a decrescer. Phillips também acredita que o tamanho da distância entre as ligações-cruzadas existentes na cadeia do material afetam consideravelmente a sua cristalinidade.(LAMBERT e PHILLIPS, 1990)

Bretas *et al.* (2008) avaliaram através de reômetro cone-placa as propriedades reológicas de blendas de PEAD Virgem e PEAD Reciclado e constataram que a incorporação do material reciclado proveniente de resíduo pós-consumo ao resíduo virgem, promove uma diminuição da massa molar no material, e conseqüentemente um aumento na sua distribuição da massa molar, e que ainda o material reciclado apresenta menor acúmulo de tensões e é mais facilmente deformado.

Mesquita (2010) em seu estudo avaliou alterações nas propriedades do PEAD submetido a diferentes condições de extrusão variando o perfil de temperatura e aditivos antioxidantes e concluiu que em maiores temperaturas há uma maior alteração na MM e DMM do material e que a degradação do material por cisão ocorre em maior grau. Também apresentou em sua dissertação de mestrado a importância de relacionar os dados de Ponto de Cruzamento $G' = G''$ (*Cross Over Point*) - proveniente da técnica de reometria oscilatória - com a DMM e a MM que influenciam diretamente na viscosidade e processabilidade do material.

Bretas e D'Avila (2000) explicam em sua obra como encontrar o Ponto de Cruzamento entre G' (curva do Módulo de Armazenamento) e G'' (curva do Módulo de Perda) provenientes dos ensaios de Reometria oscilatória. Os autores defendem que as propriedades viscoelásticas das curvas G' e G'' variam com a MM e com a DMM do material. A Figura 6 representa a variação da DMM e MM do material em uma análise do Ponto de Cruzamento.



Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2000)

Em estudo anterior, as propriedades reológicas do PEAD Verde reciclado e do PEAD Petroquímico reciclado foram avaliadas – ambos reprocessados 10 vezes por extrusão, em duas temperaturas de processamento diferentes, no caso 180 °C e 220 °C – a partir da técnica de reometria capilar. O comportamento reológico apresentado pelas curvas dos materiais analisados foi de fluido não-newtoniano, onde a viscosidade do material diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta. Os resultados revelaram que em baixas taxas de cisalhamento – no caso, 10 s^{-1} a 600 s^{-1} – o PEAD Petroquímico reciclado apresentou menor viscosidade do que o PEAD Verde reciclado. Para as altas taxas de cisalhamento, os fatores avaliados não afetaram significativamente a viscosidade. (ARAUJO, 2014)

4.2.2 Propriedades Térmicas do PEAD

Quando um material é aquecido, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, portanto, o conhecimento das propriedades térmicas

pode levar à melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e até auxilia a determinar as aplicações para determinados materiais. (DENARI, et al., 2012)

Polímeros semicristalinos em geral diferem da maioria dos sólidos cristalinos por apresentar uma faixa de fusão ao invés de um pico único e estreito. Os Polietilenos apresentam uma faixa de fusão, esta faixa é consequência das diferentes espessuras de lamelas no estado sólido. A distribuição de espessuras é consequência de emaranhamentos e ramificações que dividem a cadeia principal em segmentos discretos cristalizáveis de diferentes comprimentos. Uma faixa de fusão mais estreita é característica do PEAD, e podemos denominar a temperatura dentro da faixa onde ocorre a fusão da maioria dos cristalitos como Ponto de Fusão ou Temperatura de Fusão (T_f). (CANEVAROLO, 2003)

A cristalização do material é definida como um processo térmico que ocorre no resfriamento de um determinado material, na sua respectiva Temperatura de Cristalização (T_c), onde, a partir da fase líquida do material (polímero fundido, por exemplo) com uma estrutura molecular desordenada e aleatória, é produzida uma fase sólida com estrutura molecular ordenada (cristalina). Consequentemente a fusão é definida como o processo inverso, pois ocorre no aquecimento do material, na sua respectiva temperatura de fusão (T_f). (CALLISTER, 2008)

Segundo Cowie (1996), dentre os fatores que afetam a temperatura de fusão e a cristalinidade do material, podem ser citados: simetria da cadeia, ligações intermoleculares, configuração, ramificações na cadeia e a massa molar média do polímero.

A entalpia de fusão (H_f) de um polímero semicristalino depende do seu grau de cristalinidade e da perfeição dos seus cristalitos. Uma diminuição na entalpia de fusão e o um aumento da T_f e da T_c pode indicar uma redução na cristalinidade ocasionada pela reticulação do material. (LAMBERT e PHILLIPS, 1990)

No estudo de Costa *et al.* (2016) analisaram as propriedades térmicas de amostras de PEAD Reciclado e compararam com as amostras de um PEAD Comercial a partir de Análise DSC. Os resultados de DSC mostraram que em função da heterogeneidade da amostra de PEAD Reciclado apresentou menor cristalinidade. Foi observado também que o PEAD Comercial demonstrou um processo de nucleação e crescimento dos cristais mais homogêneo e simples, entretanto a energia de ativação foi consideravelmente maior do que nas amostras de PEAD Reciclado.

No estudo anterior, comentado no ítem das Propriedades Reológicas, as propriedades térmicas do PEAD Verde reciclado e do PEAD Petroquímico reciclado foram avaliadas a partir da técnica de Calorimetria Exploratória por Varredura (DSC). A análise DSC revelou que tanto o PEAD Petroquímico reciclado, quanto o PEAD Verde reciclado, processados à 180 °C apresentaram maior grau de cristalinidade do que quando processados à 220 °C. (ARAUJO, 2014)

4.2.3 Propriedades Mecânicas do PEAD

Os polímeros, assim como os outros materiais, estão sujeitos a forças e cargas e nessas situações torna-se necessário conhecer as características mecânicas do material para que se consiga definir uma boa aplicação para o mesmo.

A compreensão das relações entre a microestrutura do material e das suas propriedades mecânicas é crucial para o desenvolvimento de novos materiais para a aplicação na indústria plástica. As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela realização de ensaios mecânicos em laboratório que reproduzem as condições de esforço em que o material é submetido em seu uso normal.

Diversos fatores estruturais, síntese e processamento influenciam sobre o comportamento mecânico do polímero. Entre eles é possível destacar: a massa molar, que influencia no limite de resistência à tração; o estiramento, que melhora a resistência mecânica; o grau de cristalinidade, que influencia no módulo de tração, na resistência mecânica e na fragilidade do material final. (CALLISTER, 2008)

Alguns pesquisadores (KIM et al, 1992; CANDIAN, 2007; COSTA et al., 2016) relataram não haver diferença significativa nas propriedades mecânicas do PEAD submetido diferentes condições de processamento e o polímero virgem. Pequenas alterações, como alteração da resistência ao impacto, foi relatado por Costa *et al.* (2016) que atribuiu este efeito às heterogeneidades do material reciclado. Kim e colaboradores (1992), ao trabalhar com extrusão reativa na presença de peróxidos, constataram um aumento na resistência ao impacto, associando este ao aumento da região amorfa no polímero.

4.3 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem dos materiais plásticos decorre da necessidade de preservar recursos naturais. Os problemas ambientais, de saúde pública e socioeconômicos ocasionados pelo descarte inadequado destes resíduos são reduzidos quando se opta pela reciclagem. As indústrias que utilizam plástico reciclado ganham em competitividade e produtividade, pois o custo da matéria-prima é menor. (PIVA e WIEBECK, 2004)

Dependendo da finalidade, necessidade ou processo envolvido, a reciclagem de polímeros pode ser realizada em um dos quatro tipos distintos: reciclagem primária (mecânica, na linha de produção), secundária (mecânica, pós-consumo), terciária (química) e quaternária (energética). No presente estudo, foi considerado os aspectos envolvidos na reciclagem primária, a qual consiste no reaproveitamento de peças defeituosas, aparas e rebarbas da linha de produção como matéria-prima dentro da própria fábrica de produtos plásticos manufaturados. (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005)

4.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um material polimérico é o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e que ocasiona geralmente mudanças na estrutura química e redução na massa molar do material e conseqüentemente mudanças nas suas propriedades. (CANEVAROLO, 2002) Essa quebra de ligações covalentes na cadeia principal ou lateral vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação

do processo de degradação no material, estas espécies reativas podem ser chamadas de radicais livres. (DE PAOLI, 2008)

A geração destas espécies - ou seja, a iniciação do processo de degradação do polímero - pode ser causada por calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico e biológico. Estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas dentro da microestrutura do polímero. (DE PAOLI, 2008)

Em cadeias poliméricas como o PEAD, os átomos de carbono estão ligados a outros dois átomos de carbono por ligações covalentes do tipo C-C e nas extremidades da cadeia um átomo de carbono pode estar ligado a três átomos de hidrogênio, ou a outros três átomos de carbono que estão ligados cada um em três átomos de hidrogênio com ligações covalentes do tipo C-H. Conforme o número de carbonos em que um átomo de carbono é ligado, ele é classificado como carbono primário, secundário ou terciário. A energia de ligação varia entre estas ligações, ou seja, algumas podem ser rompidas mais facilmente do que outras por possuir energia de ligação menor. (DE PAOLI, 2008)

4.4.1 Fatores que Ocasionam a Degradação de Polímeros

Os fatores que podem iniciar o processo de degradação em polímeros são: o aumento da temperatura no processo; radiação; reações químicas; deformação mecânica.

A degradação mecânica em polímeros refere-se à cisão de cadeias ocasionada por qualquer tipo de indução mecânica. Este tipo de degradação pode ocorrer no estado sólido ou fundido. As macromoléculas são estendidas por cisalhamento na direção do movimento a que são submetidas e a cisão tende a ocorrer no meio da cadeia polimérica. Um aumento no tempo ao qual o polímero é sujeito a certa sollicitação mecânica determinará maior probabilidade

de degradação. (KELEN, 1983 apud COAQUIRA, 2004; RAUWENDAAL, 2001; REICH, et al., 1971 apud DALMOLIN, 2007)^{2,3}

A degradação influenciada por alterações térmicas no material é acelerada quando um polímero é exposto a elevada temperatura que provoca o rompimento de ligações em sua cadeia, gerando radicais livres que catalisam o processo degradativo. (GEUSKENS, 1975 apud COAQUIRA, 2004; RABELLO, 2000; RAUWENDAAL, 2001)⁴

A oxidação é um tipo comum de degradação química em polímeros. Por muitas vezes ocorre na extrusão de polímeros, onde o material em estado fundido encontra-se em elevada temperatura, assim rompendo algumas ligações de sua cadeia e formando radicais livres reagindo com oxigênio atmosférico. Solventes também pode ocasionar degradação química ao polímero. (RABELLO, 2000; RAUWENDAAL, 2001; REICH, et al., 1971 apud DALMOLIN, 2007)

4.4.2 Tipos de Degradação

4.4.2.1 Cisão e Reticulação de Cadeias

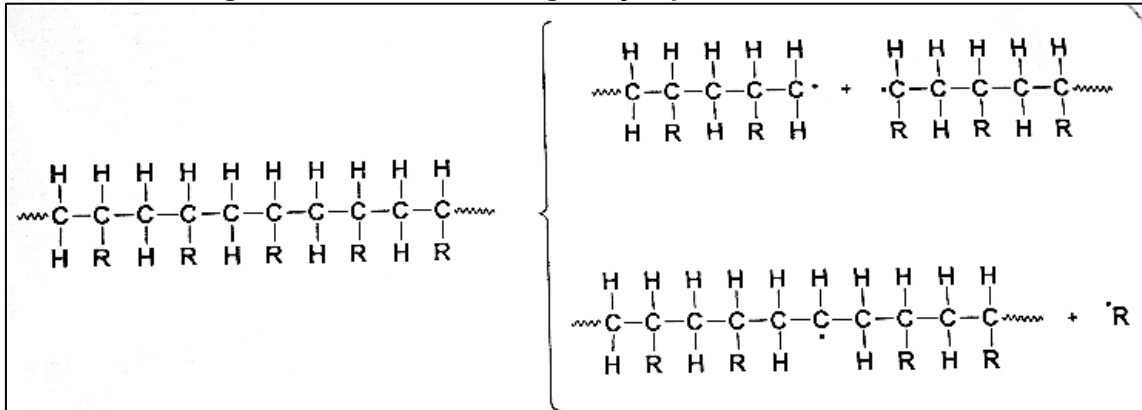
A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico). No caso do PEAD, que é obtido por processo de polimerização por reação de adição, a quebra da ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. A Figura 7 representa esquematicamente a reação de degradação por cisão de cadeias:

² KELEN, T. **Polymer Degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983. Apud COAQUIRA, 2004.

³ REICH, L.; STIVALA, S. **Elements of Polymer Degradation**. New York: McGraw-Hill Book, 1971. Apud DALMOLIN, 2007.

⁴ GEUSKENS, G. **Degradation and stabilization of polymers**. New York: John Wiley and Sons, 1975. Apud COAQUIRA, 2004.

Figura 7: Mecanismo de Degradação por Cisão de Cadeias



Fonte: (DE PAOLI, 2008)

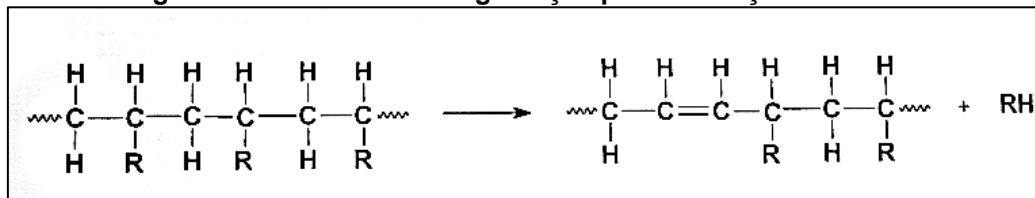
Após a formação de radicais livres, a reação pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular destes radicais livres. No caso da recombinação intramolecular ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular tem-se a Reticulação.

O processo de Reticulação é mais observado do que a ciclização e provoca um aumento da massa molar média. A propagação da reação de cisão sem a recombinação provocará a redução da massa molar média do polímero.

4.4.2.2 Degradação sem Cisão de Cadeia

Neste tipo de reação ocorre o rompimento da ligação carbono-carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação também é conhecida como reação de eliminação. A Figura 8 representa este mecanismo de degradação:

Figura 8: Mecanismo de Degradação por Eliminação na Cadeia



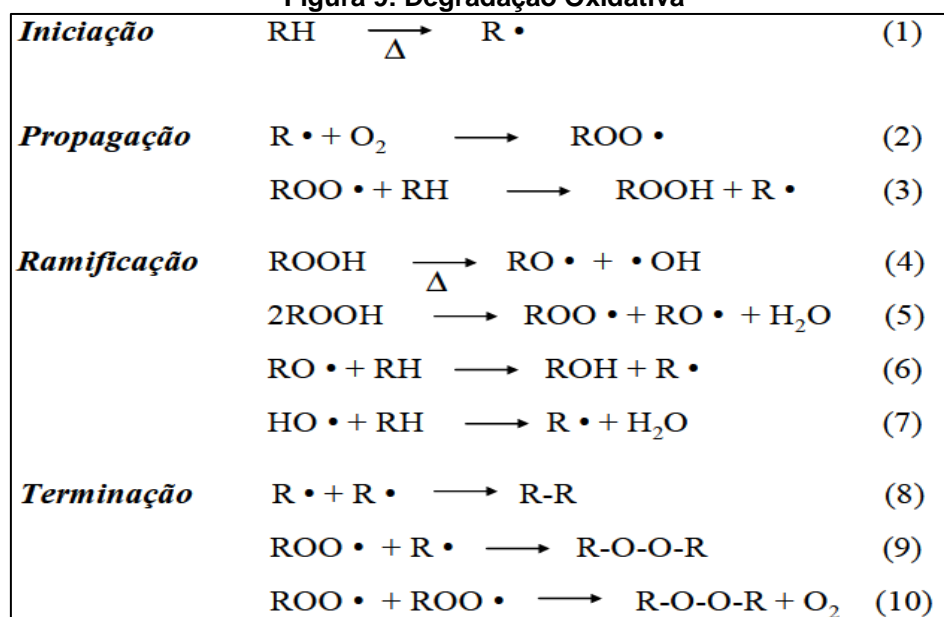
Fonte: (DE PAOLI, 2008)

Não se observa redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades físicas e químicas, um efeito perceptível e a alteração de cor do material. A reação é autocatalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas.

4.4.2.3 Degradação Oxidativa

A molécula de oxigênio é considerada uma espécie química altamente reativa, pois o oxigênio reage rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio. A Auto oxidação de polímeros é um processo auto catalítico e ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer por cisão das ligações covalentes do polímero na cadeia principal, havendo a formação de macrorradicais (R^*) que são altamente reativos. Na presença de oxigênio, estes macrorradicais formam radicais peróxi (ROO^*) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos ($ROOH$) e outro radical alquil. Estes hidroperóxidos se decompõem facilmente por serem instáveis, os radicais hidróxi (OH^*) gerados dessa reação conseguem atacar a cadeia do polímero introduzindo novos radicais. A reação de oxidação termina pelo acoplamento de dois radicais livres, podendo ou não formar produtos estáveis, dos produtos obtidos os compostos ROH e $R-R$ são estáveis. (DE PAOLI, 2008; DALMOLIN, 2007) A Figura 9 apresenta as equações para a degradação oxidativa:

Figura 9: Degradação Oxidativa



Fonte: (DALMOLIN, 2007)

4.4.3 Degradação no Processamento do PEAD

Quando a cadeia principal de um polímero tem alguma ligação química com energia de ligação abaixo que a ligação covalente simples carbono-carbono, esta pode ser instabilizada termicamente e atacada por uma molécula

de baixa massa molar (como oxigênio ou água, por exemplo) e este ataque normalmente ocasiona a cisão da cadeia, gerando então a degradação de tipo térmica no polímero. Quando além da alta temperatura também estiver presente a deformação por cisalhamento no polímero, a degradação será de tipo termomecânica, envolvendo a mesma forma de cisão de cadeias mas com maior intensidade devido ao fluxo cisalhante do material e por as cadeias do polímero estarem enroscadas, serão muito tensionadas favorecendo assim a cisão das cadeias, como ocorre no processamento de termoplásticos por extrusão. (CANEVAROLO, 2002)

A cisão das cadeias reduz a massa molar média do polímero, e conseqüentemente a diminuição da sua viscosidade. Com o aumento do número de reprocessamentos do material, é esperado também um maior número de cisões nas cadeias do polímero. (BRETAS, et al., 2008; CANEVAROLO, 2002)

A degradação termomecânica do Polietileno quando é afetada por moléculas de oxigênio gera grupos carbonila com a cisão de cadeias, reduzindo a viscosidade do fundido. Na ausência de oxigênio, o cisalhamento força a ruptura da cadeia, formando duas pontas radicais, esta reação produz a ramificação da cadeia original aumentando a massa molar e conseqüentemente aumentando a viscosidade do fundido. No reprocessamento do PEAD isto pode ser verificado pelo típico aumento da viscosidade. (CANEVAROLO, 2002)

Segundo Harlin *et al.* (1995), que estudaram a extrusão reativa de resinas PEAD produzidas com catalisador Phillips e com catalisador Ziegler–Natta, as reações termoquímicas durante o processo de reticulação envolvem a competição entre reações de cisão de cadeia e reações de combinação. Ambas são controladas pela temperatura e iniciadas pela formação de radicais livres. As reações de adição e cisão ocorrem em temperaturas abaixo de 260 °C, mas em temperaturas acima de 280 °C a degradação é dominante e a cisão é mais rápida do que a adição. A 180 °C ocorre uma reticulação lenta, o aumento para 220 °C acelera este processo, enquanto que em 240 °C as reações de cisão ocorrem em alta velocidade. Os autores afirmam que a presença de oxigênio tem efeito catalítico na degradação e cisão pela formação dos oxi-radicais de final de cadeia, fazendo com que a massa molar decresça.

Pinheiro *et al.* (2006) definem que a degradação do PEAD sintetizado pelo processo Phillips ocorre predominantemente por ramificação de cadeia, enquanto que no PEAD sintetizado por Ziegler-Natta a degradação ocorre por cisão. Esta diferença foi atribuída pela menor concentração de insaturações vinílicas no PEAD polimerizado por Ziegler-Natta. O processo de ramificação ocorre em maior grau no PEAD sintetizado por Phillips devido à elevada concentração de grupos vinil provenientes deste processo de polimerização.

Kealy (2009) analisou reologicamente a degradação do PEAD a partir de seis processamentos consecutivos em extrusora modificando temperatura de processamento, velocidade da rosca e taxa de alimentação. Através das técnicas de MFI (índice de fluidez) e Gc (ponto de cruzamento) verificou mudanças na estrutura do PEAD após cada etapa de processamento, ocorrendo o mecanismo de degradação por ramificação de cadeia lateral e cisão de cadeias. Verificou também que a MM e a DMM aumentaram em consequência do processamento contínuo. Sugeriu também que as mudanças na DMM indicariam inicialmente uma degradação por cisão de cadeias seguida no processamento subsequente por uma combinação de cadeias laterais seguida de cisão de cadeias. Também calculou o índice de polidispersividade (PI) e concluiu que este valor aumenta a medida que o PEAD é reprocessado.

Nascimento *et al.* (2009) conformaram filmes de PEAD por prensagem à 200°C e submeteram estes ao envelhecimento em estufa variando o tempo de exposição e temperatura. Mediram então através de FTIR a degradação termo-oxidativa sofrida nestes filmes. Constataram que os grupos vinileno, trans-vinilideno e carbonila não sofreram mudanças significativas com o aumento das condições de envelhecimento. Observaram apenas um decréscimo dos grupos vinil.

Nascimento (2011) comenta em sua dissertação que os métodos industriais para a produção de PEAD influenciam consideravelmente na estabilidade termomecânica e termo-oxidativa sob processamento. Os diferentes meios de polimerização dão origem a concentração de grupos insaturados, principalmente grupos vinil, trans-vilideno e vinilidieno. Estas variações

interferem no mecanismo de degradação de PEAD que são principalmente a cisão e a ramificação de cadeia seguidos pela formação de ligações cruzadas.

Mendes *et al.* (2011) estudaram os mecanismos de degradação do Polietileno durante o reprocessamento. Avaliaram o comportamento de vários *grades* de PEAD e PEBD em operações contínuas de extrusão e injeção. Através de técnicas experimentais estabeleceram relações observadas entre a mudança das propriedades dos materiais e suas estruturas. O estudo confirmou a coexistência de dois diferentes mecanismos de degradação - cisão de cadeia e ligações cruzadas, no caso - que ocorreram durante os estágios de extrusão e injeção. Defendiam que estes mecanismos eram influenciados pela estrutura do material e as condições de processamento do polímero. Também observaram que um polietileno com baixa massa molecular comportava-se menos sensível a degradação durante o reprocessamento.

Em estudo anterior sobre a reprocessabilidade em condições semelhantes ao processo de extrusão do PEAD Verde e PEAD Petroquímico, foi verificado que em altas taxas de cisalhamento ocorre um pequeno aumento na viscosidade do material. (ARAUJO, 2014) Este comportamento é explicado pela degradação termomecânica do PEAD. Onde a degradação do polímero é ocasionada, durante o seu fluxo, pelas altas taxas de cisalhamento provocando a cisão de cadeias que posteriormente irão recombinar-se pelo processo de reticulação – também conhecido como *crosslinking*, em que as cadeias poliméricas lineares são interligadas por ligações covalentes – então promovendo o aumento da viscosidade. (DE PAOLI, 2008)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Para a realização de toda esta pesquisa, foram doados pela fabricante Braskem S.A., 25 kg de Polietileno de Alta Densidade originado do petróleo (PEAD Petroquímico) e 25 kg de Polietileno de Alta Densidade Verde originado da cana-de-açúcar (PEAD Verde), ambas resinas virgens em formato de grãos e sintetizadas por processo Ziegler-Natta. As informações sobre propriedades destas resinas virgens foram adaptadas das folhas de dados cedidas pela fabricante e são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades das resinas virgens de PEAD Verde e PEAD Petroquímico

Propriedades/Material	PEAD Verde	PEAD Petroquímico
Grade / Lote	SGM9450F / RSGFFA018E	GM9450F / RSGDFD044E
Densidade (g/cm ³) - ASTM D792	0,950	0,951
Índice de Fluidez (190 °C; 5kg) (g/10') - ASTM D1238	0,37	0,35

Fonte: BRASKEM – Folha de Dados

A Tabela 4 apresenta informações utilizadas para a confecção das amostras utilizadas e suas nomenclaturas para a realização de análises das propriedades térmicas, reológicas e mecânicas deste estudo:

Tabela 4: Nomenclatura das amostras e condições de processamento

Nome da Amostra	Tipo de Polietileno	Condição de Processamento	Nº de Processamentos Consecutivos
PN-VIRGEM	Petroquímico	---	0
PN-M-1	Petroquímico	Mono-rosca, até 180 °C, 36 rpm	1
PN-M-5	Petroquímico	Mono-rosca, até 180 °C, 36 rpm	5
PN-D-1	Petroquímico	Dupla-rosca, até 220 °C, 200 rpm	1
PN-D-5	Petroquímico	Dupla-rosca, até 220 °C, 200 rpm	5
PV-VIRGEM	Verde	---	0
PV-M-1	Verde	Mono-rosca, até 180 °C, 36 rpm	1
PV-M-5	Verde	Mono-rosca, até 180 °C, 36 rpm	5
PV-D-1	Verde	Dupla-rosca, até 220 °C, 200 rpm	1
PV-D-5	Verde	Dupla-rosca, até 220 °C, 200 rpm	5

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Processamento

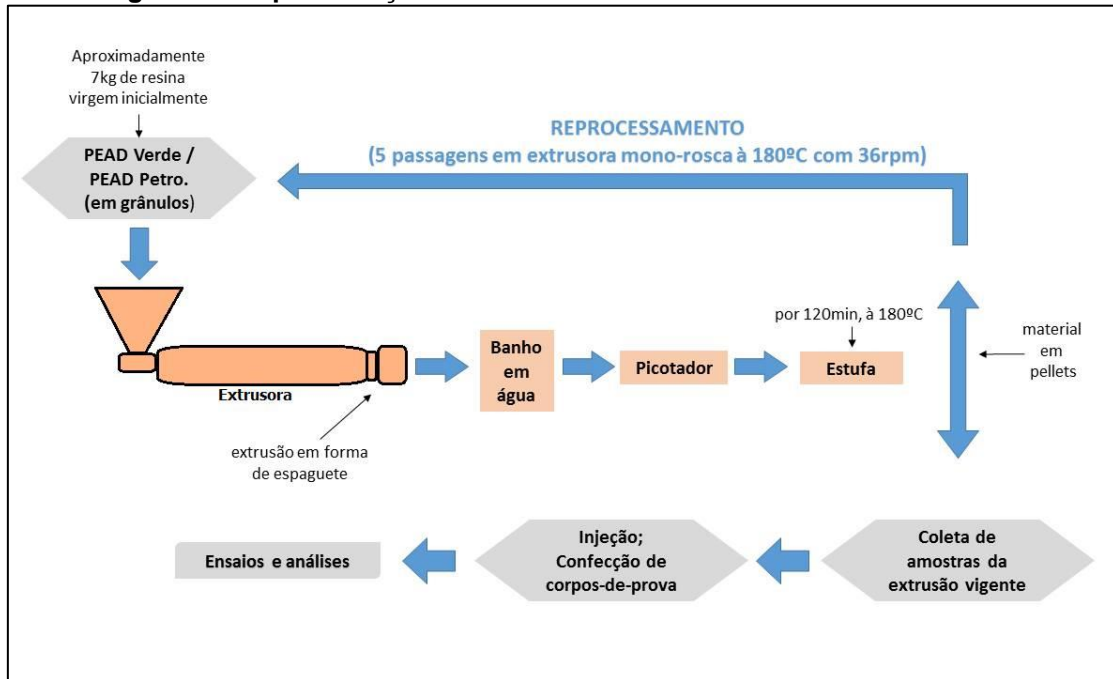
Com a finalidade de analisar-se a degradação ocasionada no material por sucessivos ciclos de reprocessamento, o que ocorre durante a reciclagem primária de materiais poliméricos, submeteu-se as resinas virgens em cinco ciclos de processamento em duas condições diferentes de extrusão e após serem injetados. A Tabela 5 mostra informações sobre os equipamentos utilizados nos processos de extrusão das resinas:

Tabela 5: Informações sobre os equipamentos e condições empregados na extrusão

Dados/Equipamento	Extrusão em Condição Branda	Extrusão em Condição Severa
Marca/Modelo	SEIBT ES35	MH-COR-46-LAB
Razão L/D	35	46
Velocidade de rotação utilizada	36 rpm em Mono-rosca	200 rpm em Dupla-rosca Corrotante
Nº de zonas da extrusora	5	12
Perfil de temperatura em	90 a 180 °C	80 a 220 °C
Temperatura das zonas das extrusora	z1=90; z2=120; z3=150; z4=180; z5=175 (°C)	z1=80; z2=130; z3=160; z4=160; z5=160; z6=180; z7=220; z8=190; z9=220; z10=220; z11=220; z12=220 (°C)

PEAD Verde e PEAD Petroquímico foram processados em extrusora mono-rosca, na Oficina de Design e Arquitetura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O material extrusado na forma de espaguete foi submerso em calha com água à temperatura ambiente, os filamentos foram cortados em picotador, adquirindo forma de *pellets*. As etapas do ciclo de processamento são representadas na Figura 10:

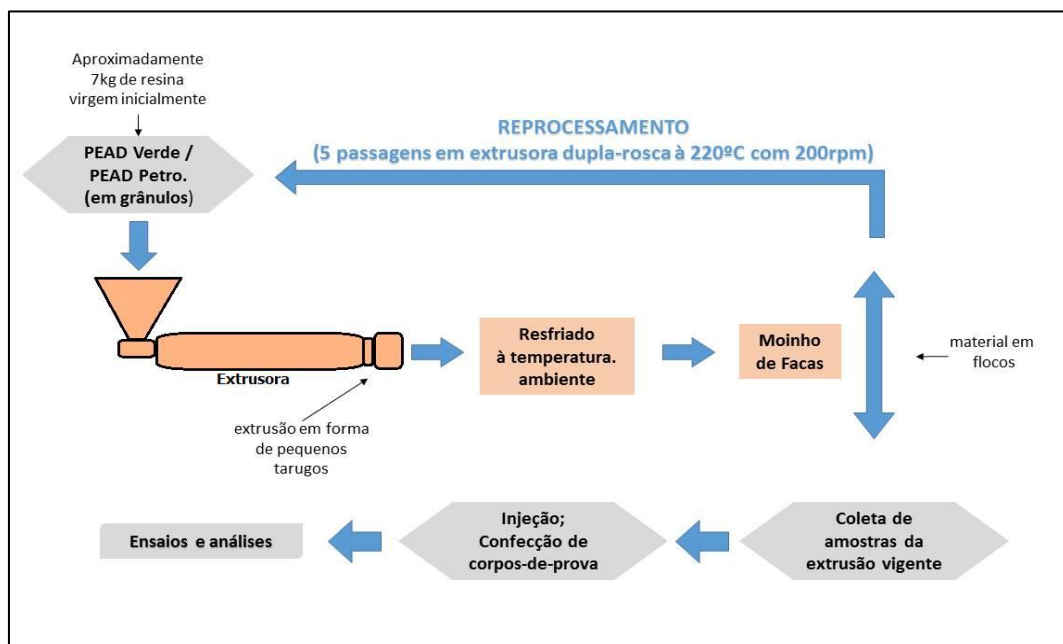
Figura 10: Representação do ciclo de extrusões em mono-rosca a 180 °C



Fonte: Própria

PEAD Verde e PEAD Petroquímico foram processados em extrusora dupla-rosca, a 220 °C no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPol/UCS). O material extrudado na forma de pequenos tarugos semelhantes a grumos foi resfriado em contato com o ambiente, logo após, o material foi moído em moinho de facas, adquirindo forma de *flakes*. As etapas do ciclo de processamento são representadas na Figura 11.

Figura 11: Representação do ciclo de extrusões em dupla-rosca a 220 °C



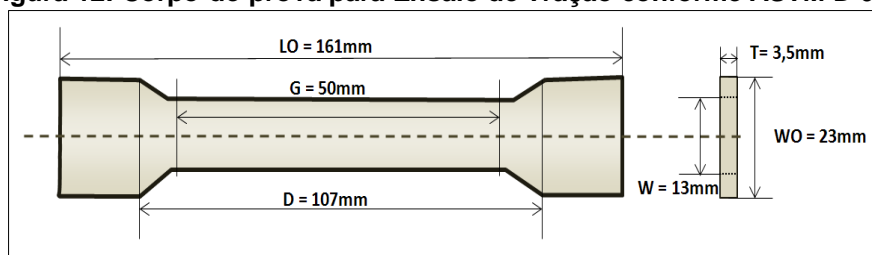
Fonte: Própria

5.2.2 Confeção dos corpos-de-prova e amostras para análises

Para a confecção dos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos e medida de cor, os polímeros foram previamente secos em estufa a 80 °C por 2 h e obtidos por injeção a 180 °C e 60 rpm em injetora Himaco Hidráulicos, modelo LHS 150-80 no LPol/UCS.

Os corpos-de-prova do ensaio de tração seguiram a norma ASTM D 638 para o tipo 1, tendo as seguintes medidas: $G = 50$ mm, $D = 107$ mm, $WO = 23$ mm, $T = 3,5$ mm e $LO = 161$ mm, como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Corpo-de-prova para Ensaio de Tração conforme ASTM D 638



Fonte: Própria

A confecção dos corpos-de-prova do ensaio de impacto seguiram a norma ASTM D256, tendo as seguintes medidas: Espessura= 3,17 mm; Largura= 12,7 mm; Comprimento= 64 mm e Entalhe= 2,5 mm; 45°.

Para os ensaios reológicos foram utilizadas amostras obtidas após os processos de extrusão, e as amostras para as demais análises foram preparadas a partir da pulverização dos corpos-de-prova previamente injetados.

5.2.3 Índice de Fluidez (MFR)

As medidas do Índice de Fluidez (MFR) foram em plastômetro da marca CEAST, no LPol/UCS, utilizando-se a temperatura de 250 °C, com célula de carga 1,2 kg e tempo de corte de 60 segundos, conforme a norma ASTM D 1238.

5.2.4 Reometria Oscilatória por placas paralelas

Foram realizadas análises reológicas em reômetro de placas paralelas da marca Anton Paar Physica, modelo MRC 101, com placas de 25 mm de diâmetro e espaçamento entre placas de 1 mm, no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul. A temperatura do ensaio foi de 200 °C, faixa de

frequência utilizada de 0,1 a 100 Hz, com tensão máxima de ensaio de 500 Pa e fluxo de nitrogênio de 1 m³/h.

5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas de calorimetria foram realizadas em calorímetro por fluxo de calor da marca Shimadzu, modelo DSC-60, no Laboratório de Polímeros na Universidade de Caxias do Sul, de acordo com ASTM E794. As condições de ensaio foram as seguintes: cerca de 10 mg de cada uma das amostras foram aquecidas em cadinhos de alumínio entre 30 °C a 220 °C com taxa de 10 °C/min, sob a atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min).

O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir do pico endotérmico mostrado pela análise DSC pela Equação 1:

$$X_c (\%) = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad (1)$$

sendo que X_c é o índice de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do pico de fusão da amostra e ΔH_f^0 é o calor do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Para estes cálculos, tomou-se o valor 293 J/g para o PEAD puro. (CANEVAROLO, 2002)

5.2.6 Termogravimetria (TGA)

As análises térmicas de termogravimetria foram realizadas no Laboratório de Laboratório de Design e Seleção de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LdSM/UFRGS), em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Thermogravimetric Analyser TGA 4000 de acordo com ASTM E1131. Para verificar o percentual de carbono final nas amostras, a faixa programada de temperatura foi de 30 °C a 550 °C com taxa de 20 °C/min, sob atmosfera de ar com vazão de 20 mL/min em cadinhos de alumina. A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 18±2 mg.

5.2.7 Difractometria de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas em difratômetro X'Pert Philips modelo MDP com fonte de radiação CuK α , no Laboratório de Materiais Cerâmicos da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS). Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 5° a 50° em 2θ , com passo de $0,05^\circ/2s$.

A cristalinidade foi calculada através da deconvolução gaussiana dos picos descontando-se a zona amorfa pelo *software* Origin. Deconvolução é um termo frequentemente aplicado ao processo de decomposição de picos que se sobrepõem, extraindo informações sobre o “pico oculto”. (Origin Blog – ORIGINLAB CORPORATION, 2018)

5.2.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de investigar a presença de grupos responsáveis pela degradação do material, foram realizadas as análises de Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, no modo transmitância, do laboratório *LACER/UFRGS*. Para a obtenção dos espectrogramas foram realizadas as seguintes configurações de ensaio: região de infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), com 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

5.2.9 Ensaio Mecânicos

5.2.9.1 Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados no LPOL/UCS, conforme a ASTM D 638, em máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 2000 com célula de carga Trd 26(2 tn com capacidade de 1800 kg) ajustada para aplicar uma carga sobre o corpo de prova com uma velocidade de 10 mm/min com sete corpos-de-prova para cada amostra.

5.2.9.2 Resistência ao Impacto

Os ensaios de Impacto tipo Izod com entalhe foram realizados conforme ASTM D 256, com 8 repetições para cada amostra, em equipamento da marca CEAST, modelo Resil 25, com pêndulo de 2 J na velocidade de $3,46\text{ m/s}$ no LPol/UCS.

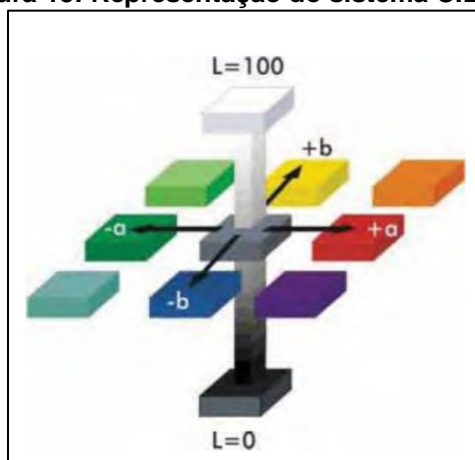
5.2.9.3 Dureza Shore

Os ensaios de Dureza Shore tipo D foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaPol/UFRGS) em durômetro, da marca Bareiss, modelo BS 61 II, utilizando mola com força de 44450 mN e pressão de contato de 5000 g, conforme ASTM D2240.

5.2.10 Colorimetria por CIELAB

A análise de cor foi realizada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACOR/UFRGS), empregando espectrofotômetro de cores de esfera marca Byk Gardner modelo Spectro-guide Gloss, tomando por base o sistema CIELAB de cores, utilizando como branco o polímero virgem. Cada medida foi conduzida em triplicata, em conformidade com ASTM D2244. A Figura 13 ilustra como são representados os valores do sistema CIELAB:

Figura 13: Representação do sistema CIELAB



Fonte: (TAKATSUI, 2011)

Para determinar a diferença total de cor entre as três coordenadas foi utilizada a equação 2:

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2} \quad (2)$$

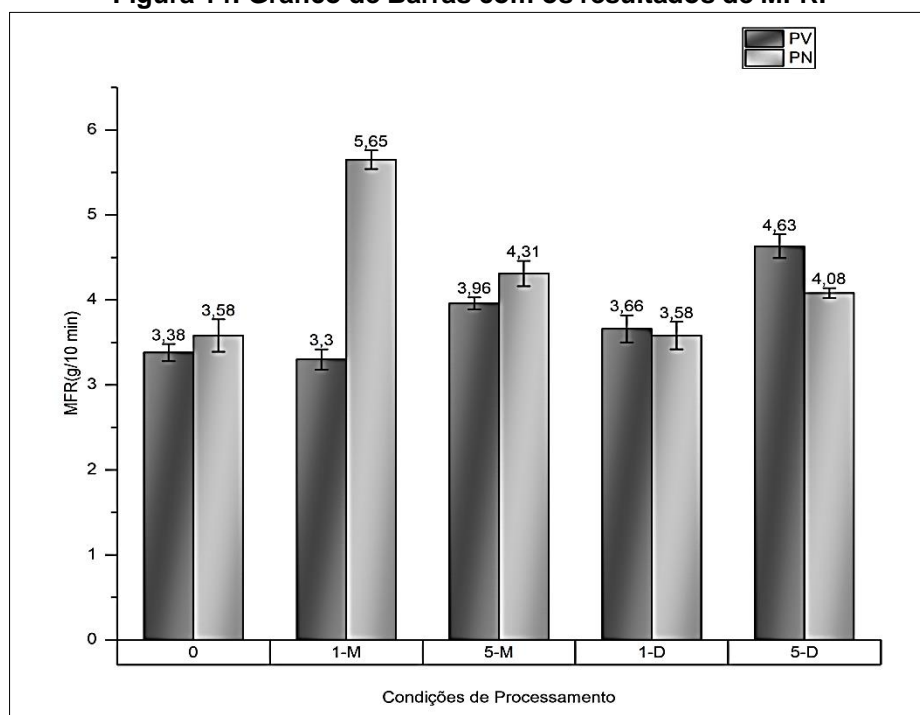
Onde: ΔL = diferença de luminosidade (+ = mais claro, - = mais escuro); Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde); Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul) e ΔE = diferença total de cor.

6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFR)

As médias dos valores de medição para o Índice de Fluides (MFR) são apresentadas no gráfico de barras da Figura 12.

Figura 14: Gráfico de Barras com os resultados de MFR.



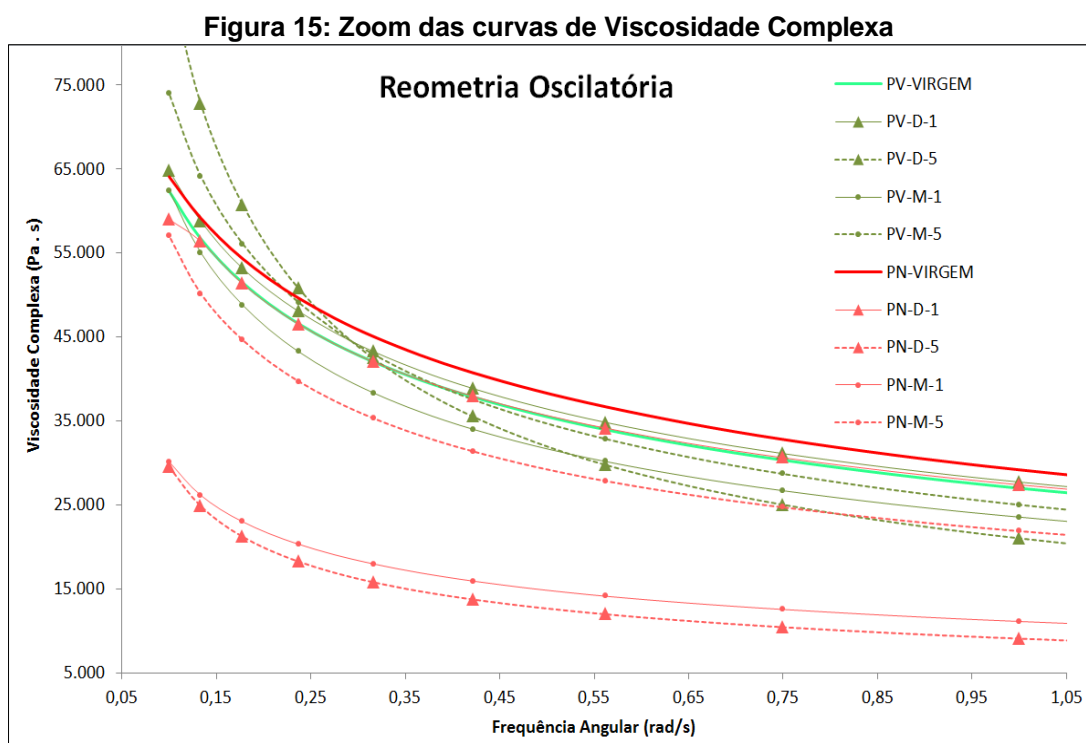
Fonte: Própria

O gráfico apresenta amostras com desvios-padrão uniformes. Os resultados obtidos de MFR para as amostras reprocessadas são próximos aos valores de MFR encontrados para as resinas virgens, com a exceção da amostra de PEAD Petroquímico processado em 1 ciclo na mono-roscas que obteve valor mais alto (5,65 g/10 min \pm 0,11) destoando das demais amostras.

Nos processamentos de 5 ciclos, tanto em extrusora mono-roscas quanto dupla-roscas, observou-se também um incremento no índice de fluides das amostras quando comparado ao valor das resinas virgens. O PEAD com 5 passagens em extrusora dupla-roscas foi o que apresentou maior incremento para os valores de índice de fluides de uma forma geral.

6.2 REOMETRIA OSCILATÓRIA POR PLACAS PARALELAS

A Figura 15 ilustra uma ampliação (em escala normal) das curvas sobrepostas de cada uma das amostras analisadas pela reometria oscilatória. A curva completa em escala logarítmica é apresentada no Apêndice A:



Na Figura 15 é possível observar um comportamento típico de fluido não-newtoniano pseudoplástico para todas as amostras. De uma forma geral, as curvas do PEAD Verde indicaram uma maior viscosidade em comparação ao material petroquímico, embora que as curvas das resinas virgens de ambos polímeros se comportaram com valores próximos e foram curvas que apresentaram maior viscosidade.

As amostras de Polietileno com 5 ciclos em extrusora dupla-rosca apresentaram decréscimo considerável na viscosidade em comparação ao comportamento das resinas virgens. Enquanto que as amostras com uma passagem, também em extrusora dupla-rosca, apresentaram valores de viscosidade muito próximos aos das resinas virgens.

As curvas das amostras processadas em mono-rosca não indicaram apresentar relação entre o número de ciclos de processamento e os valores de viscosidade encontrados pela análise reometria oscilatória realizada. Entretanto,

as amostras de PEAD Verde apresentaram maior viscosidade em comparação ao PEAD Petroquímico também processado em mono-rosca.

Foi observado também uma concavidade tênue na região de 0,05 a 0,75 rad/s nas curvas das amostras que sofreram 5 ciclos de processamento.

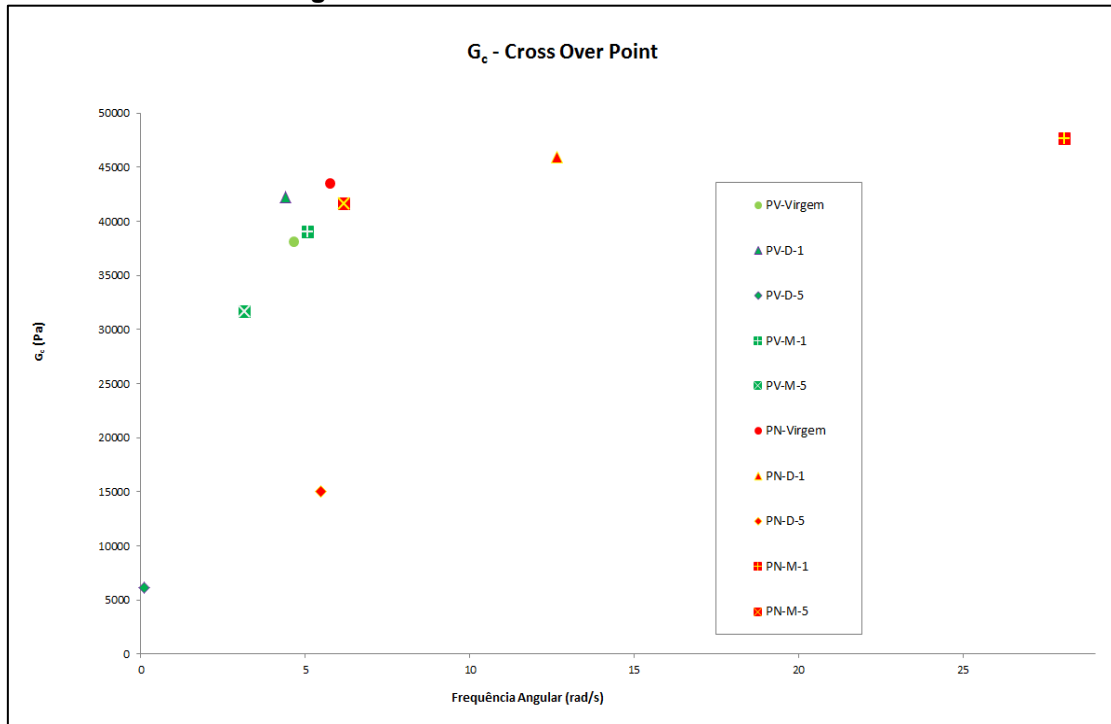
A partir das curvas obtidas do Módulo de Perda e Módulo de Armazenamento de cada amostra, foi possível descobrir o ponto de cruzamento (G_c) com a finalidade de estimar o índice de polidispersão dos materiais. A viscosidade de cisalhamento zero e o ponto de cruzamento são parâmetros para estimar variações de DMM e MM. (BRETAS e D'ÁVILA, 2000) A Tabela 6 apresenta os valores para G_c .

Tabela 6: Valores para G_c

Amostra	Frequência Angular (Rad/s)	G_c (Pa)	Mét. Intersecção
PV-Virgem	4,66	38094,38	Linear
PV-D-1	4,40	42248,97	Linear
PV-D-5	0,10	6108,40	Não cruza, η_0
PV-M-1	5,06	39003,33	Linear
PV-M-5	3,16	31670,17	Linear
PN-Virgem	5,75	43479,03	Linear
PN-D-1	12,64	45902,48	Linear
PN-D-5	5,46	15036,42	Linear
PN-M-1	28,07	47609,39	Linear
PN-M-5	6,18	41664,55	Linear

As curvas de Modulo de Perda e Armazenamento que originam a tabela acima são apresentadas no Apêndice B. Com a Tabela 6 construída, foi possível plotar o gráfico de polidispersão para as amostras apresentado na Figura 16.

Figura 16: Análise do Ponto de Cruzamento



Fonte: Própria

Segundo a literatura, uma grande dispersão na amostragem indica alterações na DMM ou MM do material. (BRETAS e D'ÁVILA, 2000; MESQUITA, 2010; WOLF, 2004) Assim, a análise da Figura 16, de uma forma geral, permite dizer que o PEAD Petroquímico apresentou MM menor e uma DMM ligeiramente mais estreita em comparação ao PEAD Verde, consequentemente explicando a maior viscosidade do PEAD Verde. No entanto, o alargamento da DMM em ambos os materiais em função dos reprocessamentos é visível e corrobora com a literatura. (KEALY, 2009)

Sendo a dispersão entre os valores das amostras de PEAD Petroquímico maior do que a dispersão encontrada para a amostragem do PEAD Verde, é possível afirmar que o PEAD Verde se comportou menos sensível às alterações ocasionadas pelos reprocessamentos, não sofrendo alterações significativas em sua DMM durante os 5 ciclos de extrusão, enquanto que o PEAD Petroquímico foi mais sensível às alterações ocasionadas nos reprocessamentos em extrusora.

6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Tabela 7 apresenta os valores utilizados para determinar o início e término do pico de fusão do material (T_{onset} e T_{endset} , respectivamente), o ponto de fusão do material (T_f), a entalpia (H_{f1}) e o grau de cristalinidade (X_c) encontrado pela análise de DSC:

Tabela 7: Valores de DSC obtidos para o 1ª etapa de aquecimento

Amostra	T_{onset} (°C)	T_f (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	X_c (%)
PN-VIRGEM	126	135	141	88,12	30
PN-M-1	128	133	139	78,98	27
PN-M-5	122	135	141	114,93	39
PN-D-1	123	136	143	132,13	45
PN-D-5	119	133	138	109,36	37
PV- VIRGEM	123	134	139	97,60	33
PV-M-1	123	133	138	77,41	26
PV-M-5	122	134	141	105,65	36
PV-D-1	122	136	142	116,33	40
PV-D-5	123	137	144	134,21	46

Conforme os dados da Tabela 1, os materiais reprocessados não apresentaram significativa alteração no seu ponto de fusão (os valores para a coluna T_f da Tabela 7) em comparação com os valores encontrados para as resinas virgens. No entanto, os valores encontrados para o ponto de fusão nesta análise foram ligeiramente maiores do que os encontrados na literatura que é entre 125°C e 135°C. (COUTINHO, et al., 2003)

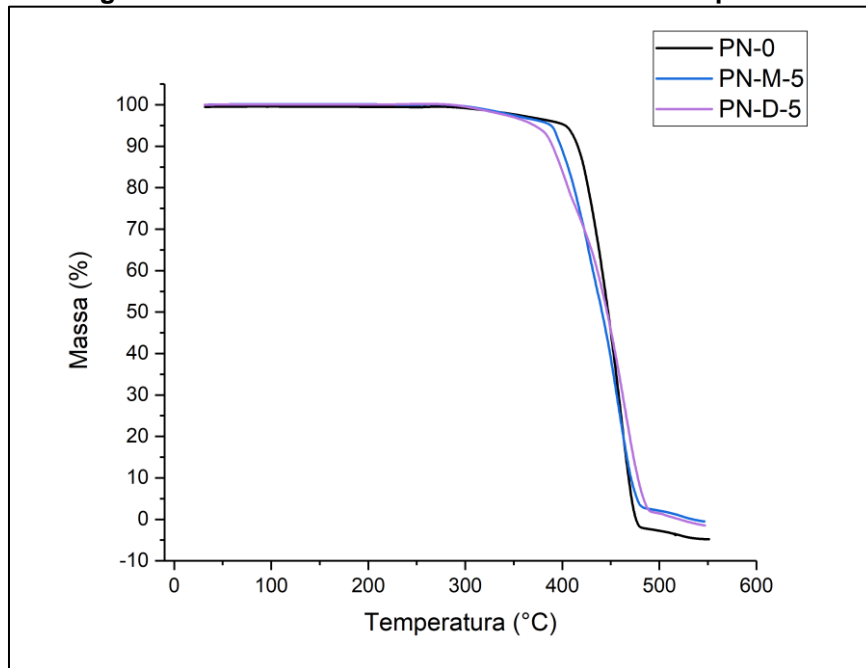
Em relação a alterações de cristalinidade, foi observado pela técnica de DSC que ambos os PEAD processados por um ciclo em mono-rosca obtiveram redução da cristalinidade em comparação com suas resinas virgens, enquanto que o reprocessamento por 5 ciclos em mono-rosca e o realizado em dupla-rosca proporcionaram aumento na cristalinidade. Não foi possível observar se o aumento de reprocessamentos consecutivos altera gradualmente a cristalinidade do PEAD.

6.4 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de conhecer as alterações que o aquecimento até a degradação total do material ocasionaria,

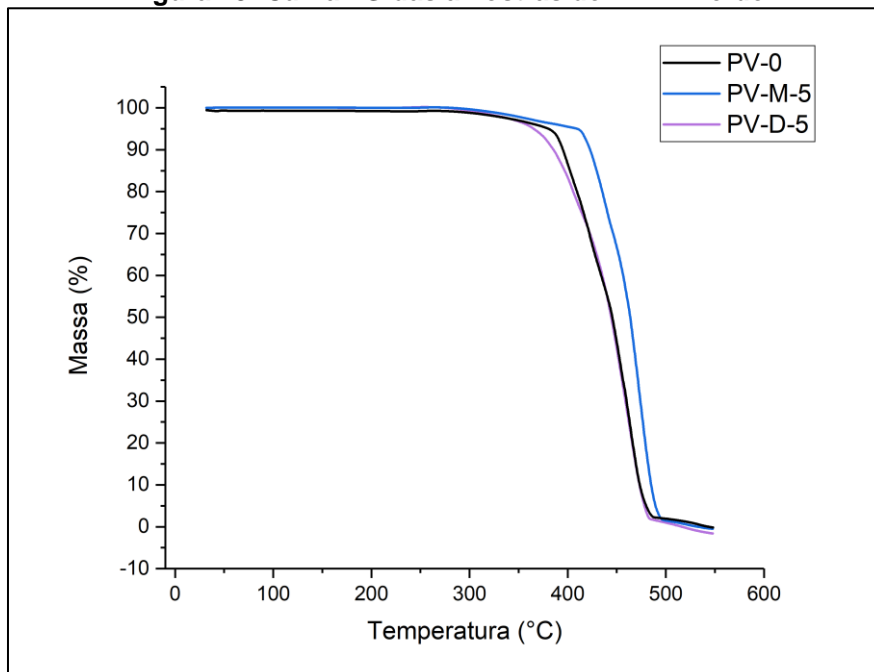
considerando as condições de extrusão das amostras, e também verificar algum indicativo de processo físico-químico oriundo de degradação ocasionada pelos reprocessamentos e condições de extrusão. Restringiu-se o número de amostras, apresentando apenas as que apresentaram maior variação. Nas Figuras de 17 a 20 são apresentadas as curvas TG e DTG das resinas virgens juntamente com as amostras processadas após 5 ciclos de extrusão.

Figura 17: Curva TG das amostras de PEAD Petroquímico



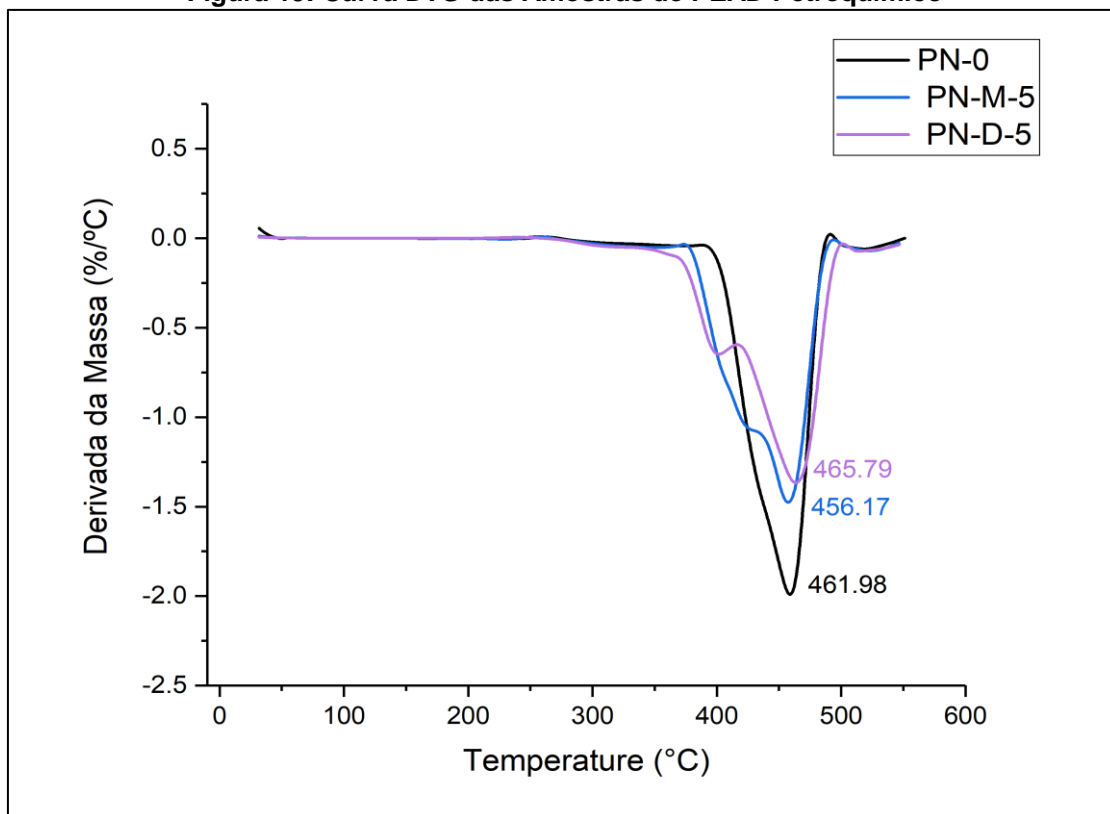
Fonte: Própria

Figura 18: Curva TG das amostras de PEAD Verde



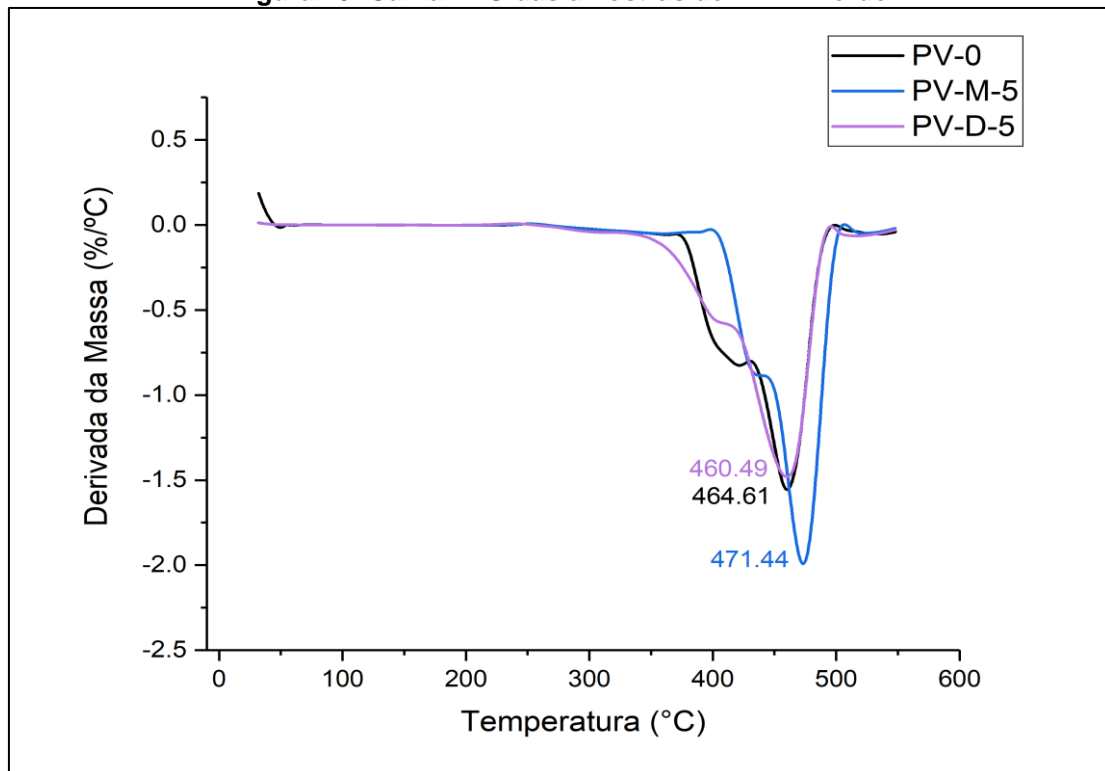
Fonte: Própria

Figura 19: Curva DTG das Amostras de PEAD Petroquímico



Fonte: Própria

Figura 20: Curva DTG das amostras de PEAD Verde



Fonte: Própria

As curvas TG das resinas virgens exibem comportamento semelhante ao encontrado na literatura para o PEAD. (CANEVAROLO, 2003) Observa-se nas curvas DTG que, com exceção da resina virgem de PEAD Petroquímico, a existência de dois picos, um menor e outro maior que indicam a ocorrência de reações de degradação de fragmentos menores simultaneamente com a reação principal. (CANEVAROLO, 2003)

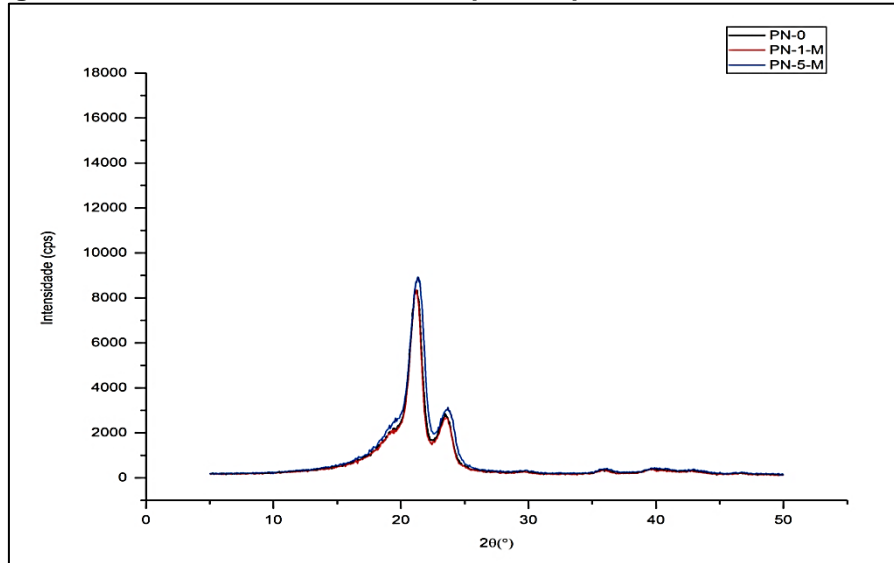
Nas curvas TG pode-se observar para as amostras de PEAD Petroquímico uma pequena diferença no patamar final do gráfico, indicando variação do percentual de massa final em relação à resina virgem.

Pelas curvas de DTG das Figuras 19 e 20 foi possível observar uma pequena diferença na temperatura de degradação das amostras. A resina verde virgem e a amostra verde processada em dupla-rosca (PV-0 e PV-D-5, respectivamente) apresentaram pico de degradação em torno de 458 °C enquanto que a amostra verde processada em mono-rosca apresentou pico de degradação em torno de 475 °C. Já para as amostras petroquímicas foi observado menor diferença entre os picos de degradação: em torno de 455 °C para a resina virgem e a amostra processada em mono-rosca e em torno de 462 °C para a amostra processada em dupla-rosca.

6.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As curvas de DRX obtidas para o PEAD Petroquímico e PEAD Verde (Figuras 21 a 24), exibem dois picos mais intensos característicos da fase cristalina do material, o primeiro com maior intensidade próximo de 21° e o segundo com menor intensidade próximo de 23° em 2θ, corroborando com os valores encontrados na literatura. (AGRELA, et al., 2009) A Figura 21 ilustra as curvas para o PEAD Petroquímico processado em mono-rosca.

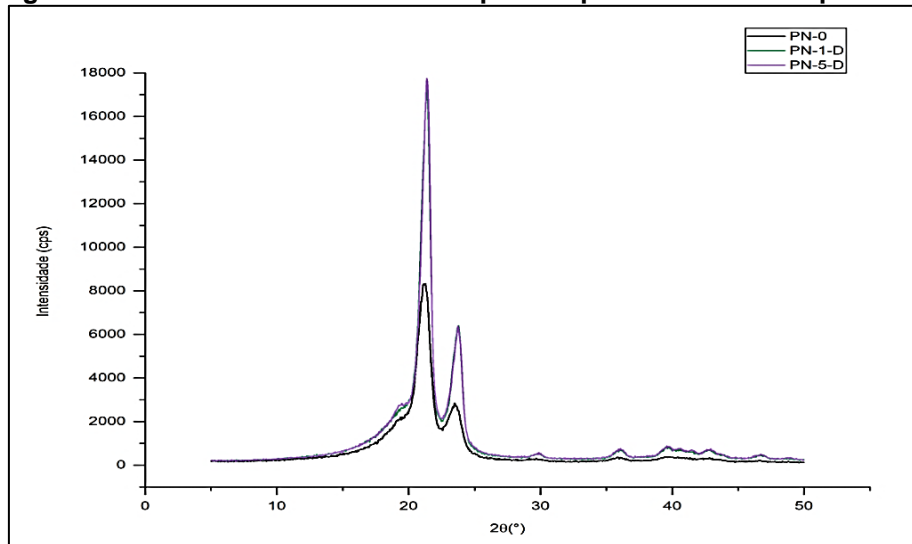
Figura 21: Curva DRX do PEAD Petroquímico processado em Mono-rosca



Fonte: Própria

Os picos das amostras processadas em mono-rosca assemelham-se ao pico da resina virgem, indicando pouca influência do reprocessamento na alteração da cristalinidade do material. Este efeito foi observado tanto para o PEAD Petroquímico como PEAD Verde, Figuras 21 e 24, respectivamente.

Figura 22: Curva DRX do PEAD Petroquímico processado em Dupla-rosca

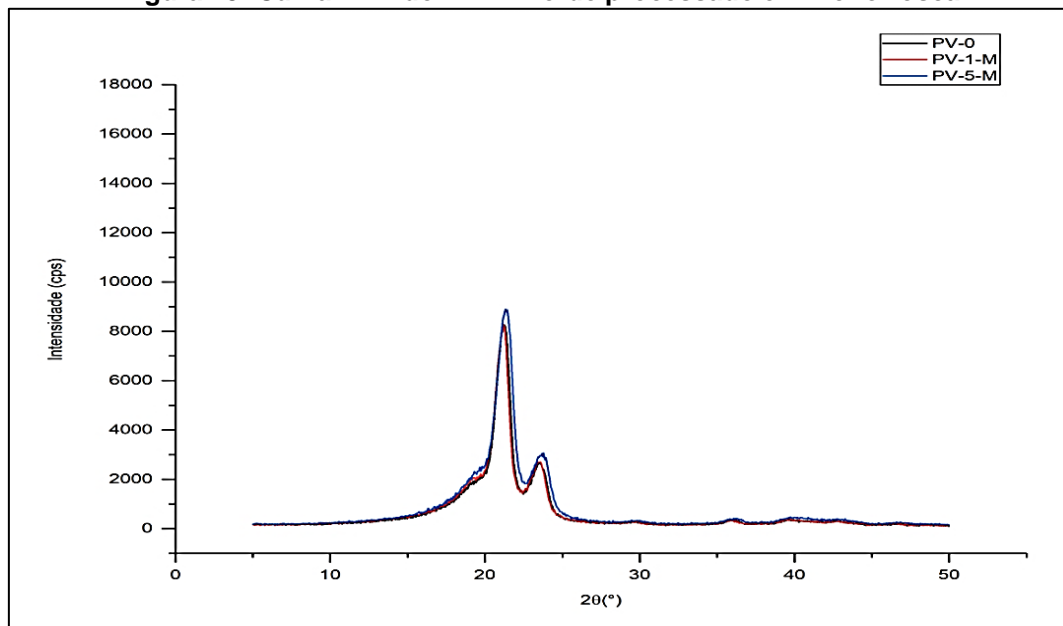


Fonte: Própria

No processamento em dupla-rosca (Figuras 22 e 24), ambos PEAD apresentaram picos de maior intensidade que aqueles observados para a resina virgem, indicando um aumento da cristalinidade do polímero reprocessado. Este efeito foi mais intenso para 5 ciclos de processamento, indicando uma maior presença de regiões cristalinas. Nota-se ainda que o reprocessamento em dupla-

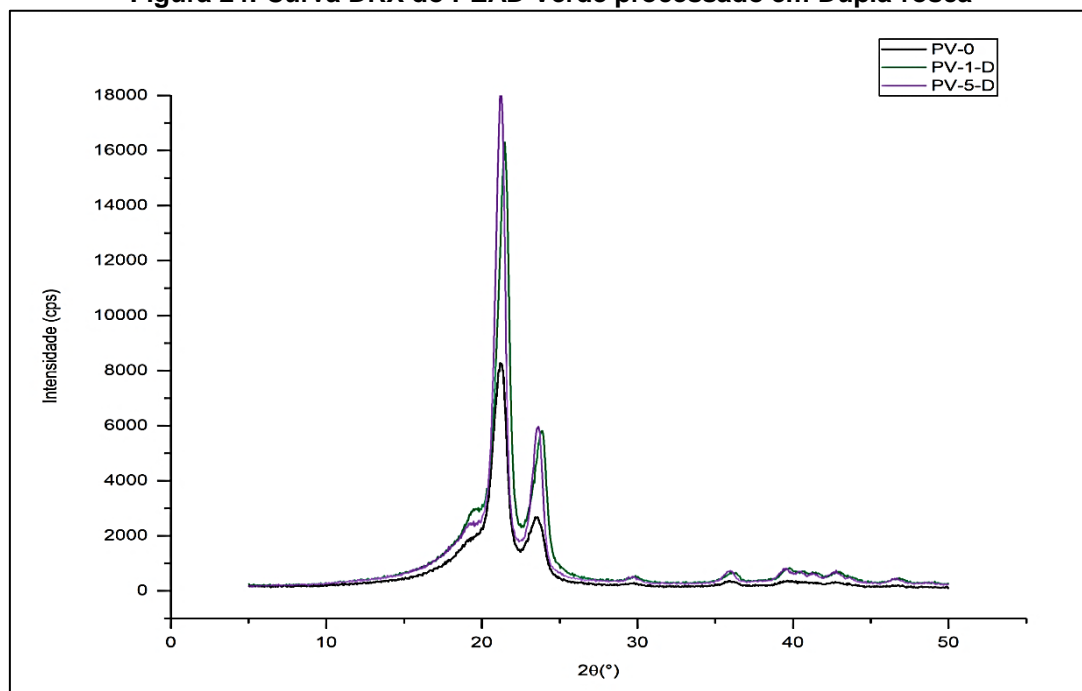
rosca originou picos mais intensos e, conseqüentemente, maior cristalinidade do que o processamento em mono-rosca.

Figura 23: Curva DRX do PEAD Verde processado em Mono-rosca



Fonte: Própria

Figura 24: Curva DRX do PEAD Verde processado em Dupla-rosca

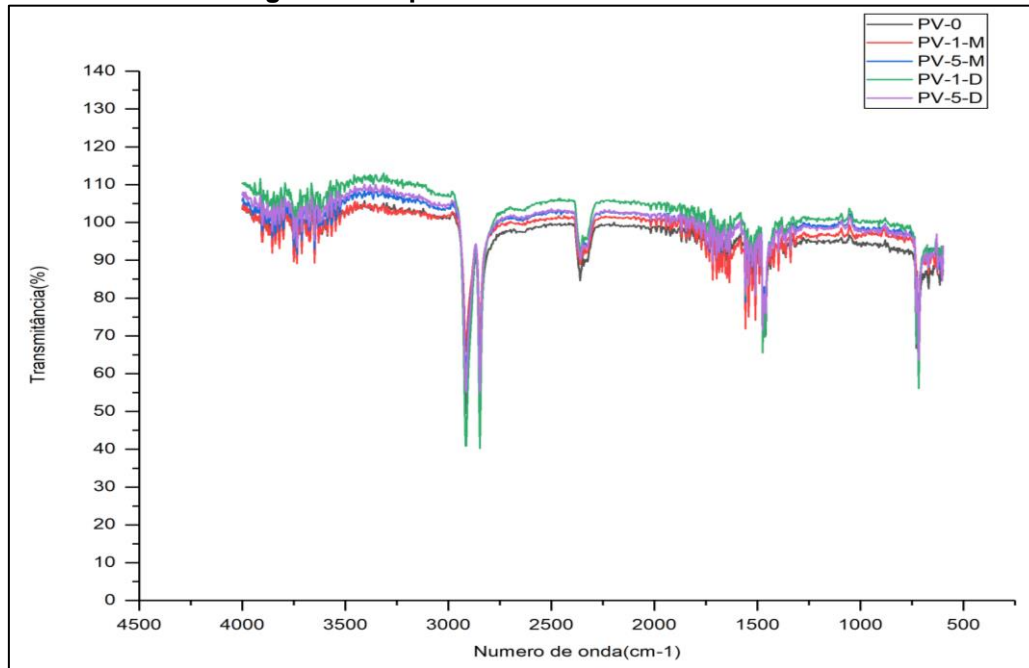


Fonte: Própria

6.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

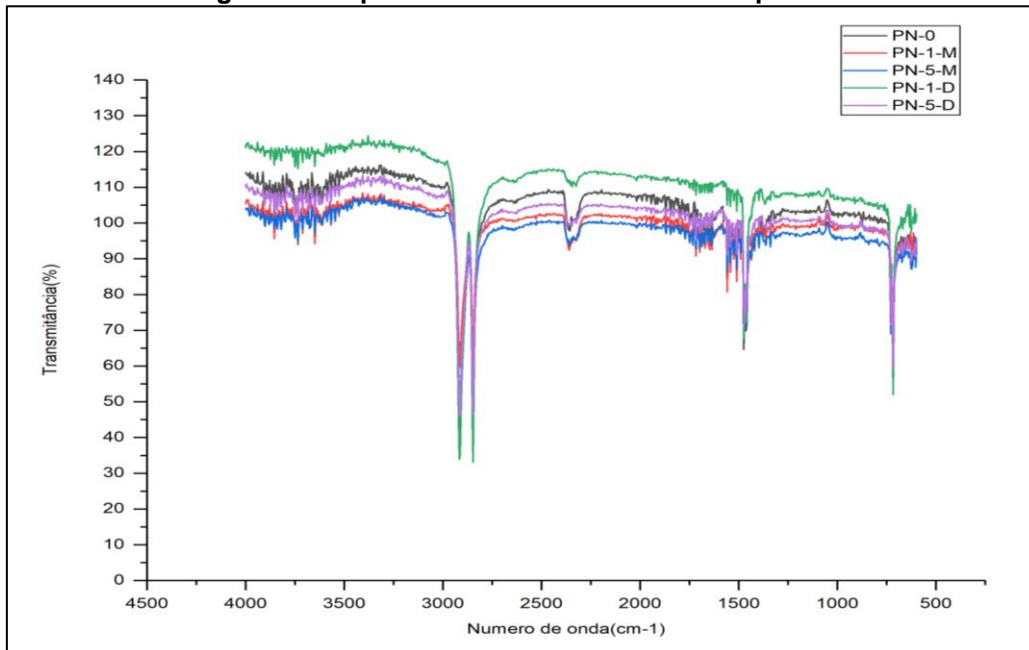
As Figura 25 e 26 ilustram as curvas de FTIR obtidas para o PEAD Verde e PEAD Petroquímico, respectivamente, em ambas condições de extrusão.

Figura 25: Espectro no FTIR do PEAD Verde.



Fonte: Própria

Figura 26: Espectro no FTIR do PEAD Petroquímico.



Fonte: Própria

As curvas de FTIR apresentadas exibem picos com maior intensidade entre as bandas 3000 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} , características do PEAD conforme literatura. (AGRELA, et al., 2009)

Foram observados os seguintes grupos:

- Hidroxilas, nas bandas de 4000 a 3500 cm^{-1} , que pode indicar umidade ou agentes iniciadores (radicais hidroxil) da oxidação. (COAQUIRA, 2004; WOLF, 2004)
- Carbono-Carbono saturado, entre 3000 a 2750 cm^{-1} , típico de PEAD.
- Isocianatos, nitrilas, ou ligação dupla de carbono=carbono entre 2375 e 2250 cm^{-1} . A ligação dupla pode indicar reticulação. Nitrilas e isocianatos podem indicar processo de degradação. (COAQUIRA, 2004; DE PAOLI, 2008; WOLF, 2004)
- Carbonila, entre 1900 e 1600 cm^{-1} , indicando oxidação e degradação. (MESQUITA, 2010)
- Fenila e ligação dupla carbono=carbono entre 1600 e 1500 cm^{-1} . Terminais de cadeia com elétrons livres podem indicar cisão de cadeia. (COAQUIRA, 2004; WOLF, 2004)
- Provável presença de aminas ou amidas entre 1560 e 1350 cm^{-1} .
- Ésteres entre 1450 e 1375 cm^{-1} ; Alcoois entre 1100 e 1000 cm^{-1} ; Vinilidenos entre 900 e 875 . (MESQUITA, 2010)

6.7 ENSAIOS PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.7.1 Resistência à Tração

A Tabela 8 apresenta os valores médios encontrados para os ensaios de tração com seus respectivos desvios-padrão:

Tabela 8: Valores Médios do Ensaio de Tração

Amostra	Tensão Máxima (Mpa)	Deformação Máxima (%)	Tensão na Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
PN-VIRGEM	22,43 ± 0,44	25,05 ± 0,96	4,68 ± 2,30	67,70 ± 5,78	456 ± 11,88
PN-D-1	24,13 ± 0,15	26,14 ± 0,79	6,41 ± 2,21	58,55 ± 5,91	469 ± 13,41
PN-D-5	24,87 ± 0,21	23,27 ± 0,48	10,99 ± 1,97	87,04 ± 11,45	502 ± 12,77
PN-M-1	23,00 ± 0,36	25,74 ± 1,03	8,04 ± 0,75	63,01 ± 6,38	478 ± 10,51
PN-M-5	22,66 ± 0,24	27,27 ± 0,53	4,56 ± 1,90	72,04 ± 5,40	438 ± 11,42
PV-VIRGEM	22,70 ± 0,49	23,77 ± 0,59	8,79 ± 1,44	68,16 ± 5,11	475 ± 9,04
PV-D-1	25,96 ± 0,45	27,68 ± 0,75	9,22 ± 2,53	56,39 ± 6,01	487 ± 12,55
PV-D-5	24,50 ± 0,47	22,78 ± 0,53	10,13 ± 0,62	78,14 ± 8,78	506 ± 15,21
PV-M-1	22,85 ± 0,64	23,64 ± 0,85	9,58 ± 0,74	68,86 ± 8,60	483 ± 11,64
PV-M-5	23,79 ± 0,28	28,88 ± 0,61	7,08 ± 1,58	66,87 ± 4,07	465 ± 12,23

Para os valores de Tensão Máxima, foi observado que as amostras processadas em extrusora dupla-rosca apresentaram valores um pouco maiores do que as amostras processadas em mono-rosca. Considerando os desvios-padrão, também é possível observar que as amostras de PEAD Verde apresentaram valores ligeiramente maiores em comparação ao PEAD Petroquímico.

Nos valores de Deformação Máxima, considerando os desvios-padrão, observou-se que o percentual de deformação ocorreu de maneira uniforme, exceto para os materiais processados em dupla-rosca com 5 passagens. Estes apresentaram um valor ligeiramente menor para o percentual de deformação máxima.

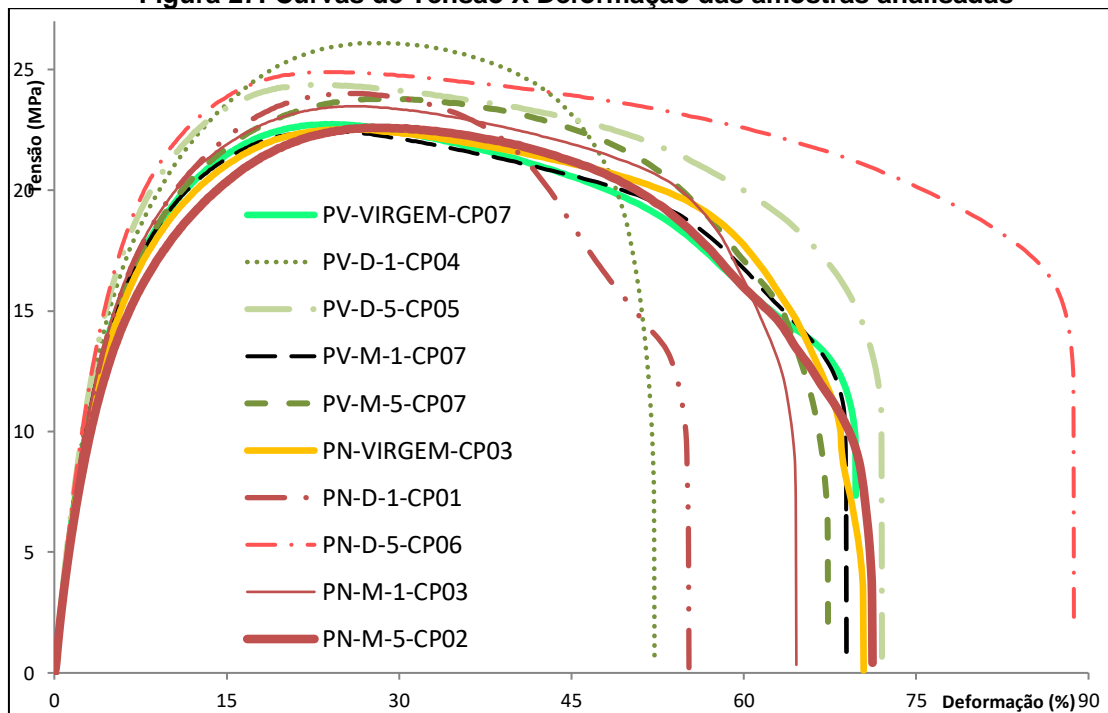
Para os valores de Tensão na Ruptura, considerando os desvios-padrão, observou-se que o material processado em mono-rosca com 5 ciclos obteve valores muito semelhantes às resinas virgens, enquanto que as outras amostras apresentaram valores um pouco maiores.

Para os valores de Deformação na Ruptura, considerando os valores de desvios-padrão elevados (entre 4,07% e 11,45%) não foram observadas alterações significativas no percentual de deformação nos materiais processados em comparação com as resinas virgens, exceto para as amostras processadas em dupla-rosca com 5 passagens que apresentaram um percentual de deformação na ruptura ligeiramente maior, mesmo com desvio-padrão alto.

Para os valores de Módulo de Elasticidade, o material processado em mono-rosca com 5 passagens apresentou valores próximos às resinas virgens. As outras amostras apresentaram valores ligeiramente maiores, considerando os desvios.

Curvas do ensaio de tração são apresentadas na Figura 27 para ilustrar o comportamento mecânico dos materiais analisados (as curvas selecionadas são das amostras que representam os valores médios apresentados na Tabela 8):

Figura 27: Curvas de Tensão X Deformação das amostras analisadas

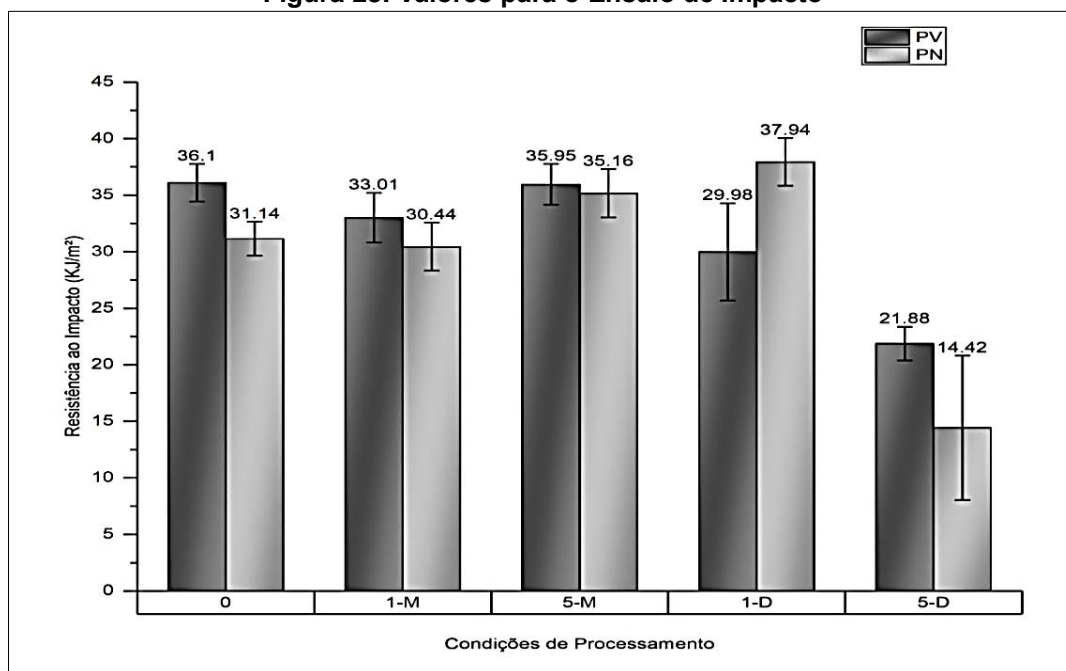


Fonte: Própria

6.7.2 Resistência ao Impacto

A Figura 28 apresenta em gráfico de barras os valores médios encontrados para os ensaios de Impacto.

Figura 28: Valores para o Ensaio de Impacto



Fonte: Própria

No gráfico de barras é possível observar que os desvios-padrão são elevados para as amostras processadas em extrusora dupla-rosca enquanto que nas outras amostras o desvio-padrão é menor.

Considerando os desvios-padrão dos resultados, observou-se que os materiais reprocessados comportaram-se de forma semelhante às resinas virgens, com a exceção dos materiais processados em dupla-rosca com 5 passagens. Estes apresentaram valores extremamente baixos para resistência de impacto. Também foi possível observar que o PEAD Petroquímico apresentou resistência ao impacto ligeiramente menor quando comparado ao PEAD Verde.

6.7.3 Dureza Shore tipo D

A Tabela 9 apresenta os valores medidos em 5 pontos na superfície do corpo-de-prova para cada uma das amostras e a média aritmética para os valores de dureza superficial:

Tabela 9: Valores do Ensaio de Dureza Shore D

AMOSTRA	MÉDIA	DESVIO
PN-Virgem	58	0,55
PN-M-1	62	1,30
PN-M-5	61	0,89
PN-D-1	62	0,55
PN-D-5	62	0,45
PV-Virgem	56	0,45
PV-M-1	61	1,22
PV-M-5	61	0,71
PV-D-1	63	0,45
PV-D-5	61	0,84

Conforme a literatura atual e de acordo com a ASTM D2240 que classifica o PEAD, os valores encontrados na escala Shore D caracterizam os termoplásticos rígidos e estão de acordo com o que é esperado para o PEAD.

Pelos valores apresentados na Tabela 9, é possível observar que a variação de dureza superficial é muito pequena, pois as resinas virgens encontram valores próximos a 56 e 58, enquanto que o material processado varia entre 61 e 63. Pode-se observar que o PEAD Verde apresentou valores ligeiramente menores do que o PEAD Petroquímico.

6.8 COLORIMETRIA POR CIELAB PROPRIEDADES OPTICAS

A Tabela 10 apresenta os valores para diferença de luminosidade (ΔL), diferença em vermelho/ verde (Δa), diferença em amarelo/azul (Δb) e diferença total de cor (ΔE).

Tabela 10: Valores para diferença de cor dos parâmetros de cor das amostras analisadas

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PN-Virgem	0	0	0	0
PN-M-1	-0,36	0,42	1,78	1,86
PN-M-5	-4,04	-0,02	4,84	6,30
PN-D-1	-1,35	0,42	2,99	3,30
PN-D-5	-6,05	0,69	9,05	10,90

PV-Virgem	0	0	0	0
PV-M-1	-0,39	0,1	1,12	1,19
PV-M-5	-4,27	-0,02	3,76	5,68
PV-D-1	-5,68	0,09	4,45	7,21
PV-D-5	-9,57	0,08	4,37	10,52

Observando os dados da Tabela 10, foi possível observar que as amostras de PEAD Petroquímico apresentaram uma variação maior de amarelecimento em função do número de extrusões do que o PEAD Verde, isto é representado pelos valores encontrados para Δa e Δb . As amostras de PEAD Verde apresentaram valores menores para Δa e Δb , indicando menor variação. Também foi observado que o material processado em dupla-rosca obteve maior amarelecimento do que o processado em mono-rosca. As Figuras 29 e 30 mostram que o amarelecimento também se apresentou de forma gradual do primeiro ciclo para o quinto ciclo nas duas condições de extrusão.

Figura 29: Amostras de PEAD Petroquímico



Fonte: Própria

Figura 30: Amostras de PEAD Verde



Fonte: Própria

7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para uma melhor análise e discussão dos resultados apresentados na sessão anterior, foram construídas as Tabelas 11 e 12 resumem o que ocorreu nas propriedades observadas tanto para o PEAD Verde quanto para o Petroquímico nas diferentes condições de extrusão e quantidade de ciclos de reprocessamento. A comparação sobre alterações nas propriedades deu-se referente aos resultados obtidos para as resinas virgens de ambos os materiais. É importante observar que, embora tenham sido estudados polímeros de mesmo grade, provenientes da mesma planta petroquímica, foram constatadas variações em propriedades (comparativamente). Tal fato não era esperado uma vez que os polímeros foram obtidos sob as mesmas condições de síntese, variando apenas a fonte da matéria-prima (etanol) que lhes deu origem.

Tabela 11: Quadro do PEAD Verde com as propriedades observadas.

Propriedade	PEAD Verde			
	1 ciclo		5 ciclos	
	Mono-rosca	Dupla-rosca	Mono-rosca	Dupla-rosca
MM (Indiretamente)	Diminuiu Pouco	Semelhante	Aumentou	Aumentou Significativamente
DMM (Indiretamente)	Estreitou Pouco	Estreitou	Alargou	Alargou Significativamente
Viscosidade	Semelhante	Diminuiu Pouco	Diminuiu	Diminuiu
Cristalinidade	Diminuiu	Aumentou	Aumentou	Aumentou
Dureza Superficial	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco
Resist. ao Impacto	Diminuiu	Diminuiu	Semelhante	Diminuiu
Tensão Máx.	Semelhante	Aumentou	Aumentou	Aumentou
Tensão Rup.	Aumentou	Aumentou	Semelhante	Aumentou
Def. Rup.	Semelhante	Diminuiu	Não Mensurável	Não Mensurável
Def. Máx.	Semelhante	Aumentou	Aumentou	Semelhante
Mód. Young	Aumentou	Aumentou	Semelhante	Aumentou
Alteração de Cor (ΔL)	Diminuiu	Diminuiu	Diminuiu	Diminuiu Significativamente

Tabela 12: Quadro do PEAD Petroquímico com as propriedades observadas

Propriedade	PEAD Petroquímico			
	1 ciclo		5 ciclos	
	Mono-rosca	Dupla-rosca	Mono-rosca	Dupla-rosca
MM (Indiretamente)	Diminuiu Significativamente	Diminuiu	Diminuiu Pouco	Semelhante
DMM (Indiretamente)	Estreitou pouco	Estreitou Pouco	Alargou Pouco	Alargou Significativamente.
Viscosidade	Diminuiu	Diminuiu Pouco	Diminuiu	Diminuiu Significativamente
Cristalinidade	Diminuiu	Aumentou	Aumentou	Aumentou
Dureza Superficial	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco	Aumentou Pouco
Resist. ao Impacto	Semelhante	Aumentou	Aumentou	Diminuiu
Tensão Máx.	Semelhante	Aumentou	Semelhante	Aumentou
Tensão Rup.	Aumentou	Aumentou	Semelhante	Aumentou
Def. Rup.	Semelhante	Diminuiu	Aumentou	Aumentou
Def. Máx.	Semelhante	Semelhante	Aumentou	Diminuiu
Mód. Young	Aumentou	Aumentou	Diminuiu	Aumentou
Alteração de Cor (ΔL)	Diminuiu	Diminuiu Significativamente	Diminuiu	Diminuiu Significativamente

7.1 ASPECTOS REOLÓGICOS

Os resultados de Reometria Oscilatória e de Índice de Fluidez indicaram que o PEAD Verde é mais viscoso do que o PEAD Petroquímico, embora ambos possuam o mesmo *grade*. Em estudo anterior (ARAUJO, 2014) também foi observado esta diferença de viscosidade entre o PEAD Verde e o Petroquímico. O aumento do Índice de Fluidez das amostras com 5 ciclos nas duas condições de extrusão confirma a alteração nas propriedades reológicas de ambos os polímeros em função dos seus reprocessamentos consecutivos em extrusão. (KEALY, 2009) Apesar de os resultados das Curvas de Viscosidade da técnica de Reometria Oscilatória não terem indicado de forma significativa esta diminuição da viscosidade em função dos consecutivos reprocessamentos, a análise do Ponto de Cruzamento permitiu observações mais críticas e indicou que de uma forma geral, o PEAD Verde apresentou uma MM maior e uma DMM mais larga em comparação ao PEAD Petroquímico. A MM maior pode ser um indicativo de maior emaranhamento das cadeias quando em processamento. (BRETAS e D'ÁVILA, 2000) Este possível emaranhamento pode

explicar o fato da viscosidade do PEAD Verde ser relativamente maior quando comparado ao PEAD Petroquímico.

A partir da análise do Ponto de Cruzamento também foi possível supor que as extrusões consecutivas alteraram as propriedades reológicas dos materiais, conforme encontrado na literatura. (KEALY, 2009; MENDES, et al., 2011) Estas alterações foram mais perceptíveis nas amostras processadas em dupla-rosca. Pela dispersão dos pontos de cruzamento exibido na Figura 16, também foi possível supor que o material Verde apresentou-se menos sensível às alterações de MM e DMM ocasionadas pelos consecutivos reprocessamentos em extrusão do que o PEAD Petroquímico.

Também foi notado que os 5 reprocessamentos consecutivos tanto em dupla quanto mono-rosca alargaram significativamente a DMM de ambos os polímeros.(KEALY, 2009) Segundo Mendes *et al.* (2011) isto explica a queda da viscosidade em função da quantidade de reprocessamentos. Este comportamento já havia sido constatado em um estudo anterior (ARAUJO, 2014)

A análise do Ponto de Cruzamento também permitiu observar que a MM do PEAD Verde aumentou e a MM do PEAD Petroquímico diminuiu. Segundo De Paoli (2008), o aumento da Massa Molar (MM) em um processo de degradação pode indicar uma recombinação intermolecular denominada Reticulação, já a diminuição da MM indicaria uma degradação por cisão de cadeias. Pelo Ponto de Cruzamento, observou-se que as amostras processadas uma única vez em mono-rosca tiveram diminuição da MM, enquanto que as amostras processadas por 5 ciclos em dupla-rosca – ou seja, na condição mais severa de extrusão e conseqüentemente maior grau de degradação termomecânica – tiveram aumento na MM. Este comportamento pode então sugerir que há um mecanismo de degradação predominante do tipo cisão de cadeias em um primeiro reprocessamento e uma degradação do tipo reticulação em um quinto reprocessamento, Kealy (2009) também achou comportamento semelhante ao reprocessar PEAD. Pode-se supor então que o PEAD Verde, por ter apresentado um aumento na MM segundo a análise do Ponto de Cruzamento, terá uma maior propensão a sofrer uma degradação por reticulação do que o PEAD Petroquímico .

Sabe-se que para uma análise mais precisa referente às alterações da MM e DMM dos materiais discutidos e analisados neste estudo, a execução da técnica de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) juntamente com uma medição da razão entre duas análises do índice de Fluididez (MFR) com aplicação de cargas diferentes poderiam esclarecer melhor as alterações existentes nos materiais aqui estudados. No entanto, no período deste estudo não houve a possibilidade de realização destas técnicas. Contudo, foi possível constatar que o PEAD Verde apresentou maior viscosidade e suas propriedades reológicas sofreram menor alteração mediante aos processamentos consecutivos em comparação com o PEAD Petroquímico.

7.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS

A discussão sobre alterações na estrutura cristalina também foi um dos objetivos deste estudo. As curvas de DRX indicaram um aumento significativo na cristalinidade das amostras de ambos os materiais processadas em dupla-roscas. Já os resultados da técnica de DSC informaram um aumento da cristalinidade nas amostras que sofreram 5 ciclos e uma diminuição nas amostras que sofreram apenas um ciclo nas duas condições de extrusão.

O aumento da cristalinidade observado neste estudo corrobora com o que foi observado em um estudo anterior (2014), o que, conforme De Paoli (2008), pode ser também um indicativo de degradação por ligação conjugada. No entanto, a diminuição da cristalinidade nas amostras que sofreram apenas um ciclo de processamento em mono-roscas pode estar associada com o estreitamento da DMM e a diminuição da MM (conforme Tabela 2), indicando uma degradação por cisão de cadeias. Pois em uma degradação por cisão de cadeias, haverá no fluxo diversos segmentos ou “partes” de cadeias que poderão causar emaranhamentos e conseqüentemente uma região amorfa e, portanto a diminuição da viscosidade. (BRETAS e D’ÁVILA, 2000; CALLISTER, 2008)

Com o aumento da cristalinidade nas amostras processadas em dupla-roscas pode-se supor que esta condição mais severa de processamento promoveu uma degradação onde predomina a degradação por cisão de cadeia seguida por reticulação. Conforme a literatura atual referente aos mecanismos

de degradação - (LAMBERT e PHILLIPS, 1990; MENDES, et al., 2011; MESQUITA, 2010) - tanto a cisão de cadeias quanto a reticulação coexistem, mas um mecanismo será predominante em cada uma das distintas condições de processamento ou síntese do material.

Tanto o PEAD Verde quanto o PEAD Petroquímico apresentaram o mesmo comportamento quanto à alteração da cristalinidade sob as diferentes condições de processamento e número de ciclos. Deve-se considerar apenas que a variação observada em maior grau no aumento da cristalinidade do PEAD Verde pode ser uma característica intrínseca do mesmo, o que corrobora com a análise da viscosidade, onde a resina virgem e as amostras reprocessadas apresentaram ser mais viscosas do que o PEAD Petroquímico.

Referente a análise das curvas de FTIR, nas bandas entre 2500 cm^{-1} a 2250 cm^{-1} que podem indicar ligações duplas carbono=carbono, pode-se sugerir um indicativo de uma estrutura mais cristalina do material ou até um indicativo de uma reticulação proveniente de degradação do polímero. (DE PAOLI, 2008) Embora que deve-se observar que nas bandas citadas também foram visíveis nas amostras de resina virgem, o que também pode sugerir que estas ligações não foram causadas por degradação e que já existiam no material desde sua síntese e outros grupos químicos encontrados também poderiam ser oriundos de aditivos do *grade* em questão.

Foi considerado que a ocorrência de ligações cruzadas não altera a cristalinidade do sistema até que uma determinada densidade de reticulação seja atingida. A cristalinidade irá depender da limitação de ligações cruzadas em uma espessura lamelar (relacionado ao raio de giração), bem como da geração de mais cristais através do mecanismo de ramificação. (DEALY e WISSBRUN, 1995; GOHIL e PHILLIPS, 1986; LAMBERT e PHILLIPS, 1990)

7.3 ASPECTOS MECÂNICOS

No ensaio de tração os polímeros sofrem a ação de uma força crescente e as cadeias poliméricas se ajustam em resposta à força, alinhando-se e estirando-se antes da ruptura, enquanto que no ensaio de impacto a ação instantânea da força dificulta a movimentação das cadeias. Comparado aos

valores das resinas virgens, no ensaio de tração, o material processado em dupla-rosca apresentou comportamento rígido, maior resiliência, maior tenacidade, menor deformação elástica e maior ductilidade. No entanto, o ensaio de impacto apresentou menor resistência para as amostras processadas em extrusora dupla-rosca em 5 ciclos. Mesmo assim deve-se considerar que os ensaios submetem os materiais a condições de deformações diferentes. O ensaio de dureza mostrou que a dureza superficial do material não foi afetada significativamente pelos reprocessamentos.

De uma forma geral, conforme ilustrado na Figura 27, os resultados de resistência ao impacto e à tração indicaram que o material Verde é ligeiramente mais resistente (impacto e tensão máxima) e resiliente (módulo de elasticidade) do que o PEAD Petroquímico, o que segue de acordo com a literatura, pois o aumento da cristalinidade – observada nas amostras de PEAD Verde – geralmente aumenta a resistência do material (tanto ao impacto quanto à tração), no entanto tende a torná-lo mais frágil. (CALLISTER, 2008 p. 391)

No entanto, as alterações estruturais ocorridas não alteraram significativamente as propriedades mecânicas do material em até 5 ciclos, o que sugere que estes materiais permanecem com suas propriedades mecânicas conservadas à procedimentos de reciclagem.

7.4 ASPECTOS TÉRMICOS

O pequeno aumento do ponto de fusão (Tabela 7) das amostras processadas em dupla-rosca pode indicar que esta condição de extrusão mais severa contribuiu de fato na degradação do material. Segundo Callister (2008, pág. 397), a presença de grupos químicos afeta a temperatura de fusão do material e isto também foi indicado pela análise de FTIR, que apontou a possível existência de grupos carbonila, terminais de cadeia e vinilídenos, grupos estes responsáveis por processos de degradação no material. (COAQUIRA, 2004; MESQUITA, 2010; WOLF, 2004) As curvas de DTG que indicaram a presença de reações secundárias vão de acordo com as curvas de FTIR, indicando um possível mecanismo de degradação térmica. (CANEVAROLO, 2003) Pelas curvas TG pode-se observar que o PEAD Verde comportou-se mais estável à

degradação térmica do que o PEAD Petroquímico, o que também foi visto pela análise do Ponto de Cruzamento.

7.5 ASPECTOS VISUAIS

Relacionando os aspectos observados na análise de FTIR e colorimetria, é possível afirmar que as extrusões sucessivas ocasionam alterações estruturais nos polímeros. Segundo a literatura, o escurecimento de polímeros após processamentos sucessivos pode estar relacionado com o aparecimento de alguma espécie que proporcione o aumento da absorção da luz. Esta mudança na coloração reflete a degradação do polímero e muito provavelmente a formação de ligações duplas conjugadas. (MENDES, et al., 2011)

O amarelecimento e o escurecimento foram alterados significativamente em função do número de ciclos de extrusão, sendo mais intensas quando o polímero é processado em condições mais severas (maior temperatura e maior cisalhamento). O amarelecimento ocasionado por consecutivos reprocessamentos do material também foi observado em um estudo anterior com o PEAD Verde. (ARAUJO, 2014)

8 CONCLUSÕES

Os polímeros processados na condição menos severa de degradação (um ciclo em extrusora mono-rosca) apresentaram diminuição da massa molar, enquanto que as amostras processadas na condição mais severa (cinco ciclos em extrusora dupla-rosca) apresentaram aumento da massa molar. Este comportamento sugeriu que um mecanismo de degradação por cisão de cadeias é predominante em um primeiro reprocessamento e uma degradação do tipo reticulação nos cinco reprocessamentos consecutivos.

Tanto o PEAD Verde quanto o PEAD Petroquímico apresentaram o mesmo comportamento quanto à alteração da cristalinidade sob as diferentes condições de processamento e número de ciclos submetidos. A alteração na cristalinidade está associada às condições e ciclos de extrusão. O aumento da cristalinidade nas amostras processadas na condição mais severa de degradação sugeriu um mecanismo de degradação por reticulação. Já a diminuição da cristalinidade nas amostras processadas na condição menos severa de degradação indicou um mecanismo de degradação por cisão de cadeias.

Deve-se considerar que a variação observada em maior grau no aumento da cristalinidade do PEAD Verde pode ser uma característica intrínseca do mesmo, assim como sua maior viscosidade quando comparado ao PEAD proveniente do petróleo. Por isto, também se supõe que o PEAD Verde tem maior propensão a sofrer degradação por reticulação do que o PEAD Petroquímico em um processo de extrusão, reciclagem mecânica ou qualquer outro que envolva a degradação termomecânica do material.

Os processamentos sucessivos, em ambas condições de processamento estudadas, não comprometeram as propriedades mecânicas (dureza, resistência à tração e ao impacto) do PEAD, embora um pequeno aumento na rigidez e tenacidade dos polímeros tenha sido constatada sob condições de processamento severo. O PEAD Verde comportou-se ligeiramente mais resistente do que o PEAD Petroquímico, sugerindo que mesmo em uma condição de reciclagem mecânica severa, o PEAD Verde conservará suas propriedades mecânicas mesmo sendo reciclado.

Em resumo, as condições de extrusão propostas na metodologia deste estudo alteraram significativamente a DMM de ambos os polímeros e conseqüentemente suas estruturas, suas condições de processamento e propriedades óticas mas não comprometeram o desempenho mecânico destes materiais em até cinco ciclos de extrusão, sugerindo que o PEAD Verde reciclado é um material com qualidades mecânicas semelhantes à resina virgem. Contudo, o aumento observado na viscosidade em sucessivos ciclos de processamento requer maior atenção para fins de reciclagem.

REFERÊNCIAS

AGRELA, S., GUIMARÃES, D.; CARVALHO, G.; CARVALHO, R.,; JOSÉ, N. Preparação e Caracterização de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade com Resíduos de Fibras de Piaçava da Espécie *Attalea Funifera*. **Em 10º CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1238**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, 2013.

_____. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2014.

_____. **ASTM D2240**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. West Conshohocken, 2015.

_____. **ASTM D256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2015.

_____. **ASTM D1248**: Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials for Wire and Cable. West Conshohocken, 2016.

_____. **ASTM D2244**: Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. West Conshohocken, 2016.

_____. **ASTM E794**: Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis. West Conshohocken, 2016.

_____. **ASTM E1131**: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, ASTM International. West Conshohocken, 2014.

ARAUJO, A. V. **Estudo das Propriedades Térmicas e Reológicas do Polietileno de Alta Densidade Poliolefínico e Biopolimérico a Partir da Reprocessabilidade**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Sapucaia do Sul: Instituto Federal Sul-Riograndense, 2014.

BRASKEM. FAQ Plástico Verde. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/FAQ_PeVerde> Acesso em 21 de Junho de 2017.

BERSTED, B., SLEE, J.; RICHTER, C. Prediction of rheological behavior of branched polyethylene from molecular structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v 26, 1001-1014pp, 1981.

BEVERIDGE, C.; SABISTON, A. Methods and benefits of crosslinking polyolefins for industrial applications. **Material and Design**, v 8, 263-268pp, 1987.

BRETAS, R. E.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: EdUFRSCAR, 2000.

BRETAS, R. E.; ZANIN, M.; FARAH, M.; CRUZ, S. A. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 18, 144-151pp, 2008.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7ª Ed. Tradução de S. S. Soares. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.

CANDIAN, L. M. **Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para uso em elementos estruturais**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2007.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

_____. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CANTO, E. L. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário**. São Paulo: Editora Moderna, 1995.

CANTO, E. L.; PERUZZO, F. M. **QUÍMICA: Na abordagem do cotidiano**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Moderna, 2002.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, v 24, 1599-1602pp, 2002.

COAQUIRA, C. A. **Grau de Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica de Polímeros sob Múltiplas Extrusões**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ANDRADE, M. C.; NUNES, P. D. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Polímeros**, v 26, pp. 75-81pp, 2016.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v 13, 01-13pp, 2003

COWIE, J. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. 2ª Edição. Glasgow: Chapman & Hall, 1996.

DALMOLIN, E. **Avaliação da Degradação de Polietilenos Contendo Aditivo Pró-Degradante**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

DEALY, J.; WISSBRUN, K. **Melt rheology and its role in plastics processing**. 2ª Edição. London: Chapman & Hall, 1995.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. **Princípios e aplicações de Análise Térmica**. Material de apoio. São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2012.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª Edição. On-Line: Chemkeys, 2008.

FREITAS, R. L. **Efeito da Temperatura de Resfriamento Sobre as Propriedades de Polímeros Amorfos e Semicristalinos**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014

GOHIL, R.; PHILLIPS, P. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 3. Morphology of the XLPE-2 system. **Polymer**, v 27, 1687-1695pp, 1986.

HARLIN, A.; HEINO, E. Comparison of rheological properties of crosslinked and thermal-mechanically degraded HDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v 33, 479-486pp, 1995.

JAIN, R.; TIWARI, A. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v 13, 01-05pp, 2015.

KEALY, T. Rheological analysis of the degradation of HDPE during consecutive processing steps and for different processing conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v 122, 639-648pp, 2009.

KIM, K., OK, Y., & KIM, B. Crosslinking of polyethylene with peroxide and multifunctional monomers during extrusion. **European Polymer Journal**, v 28, 1487-1491pp, 1992.

KRUTER, G.; BARCELLOS, M.; SILVA, V. As atitudes dos consumidores em relação ao Plástico Verde. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade – GeAS**, v 1, 19-46pp, 2012

KURIAN, P.; GEORGE, K.; FRANCIS, D. Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties of HDPE/LLDPE blends. **European Polymer Journal**, v 28, 113-116pp, 1992.

LAMBERT, W.; PHILLIPS, P. Structural and melting studies of crosslinked linear polyethylenes. **Polymer**, v 31, 2077-2082pp, 1990.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MENDES, A. A.; CUNHA, A. M.; BERNARDO, C. A. Study of the Degradation Mechanisms of Polyethylene During Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v 96,1125-1133pp, 2011.

MESQUITA, F. A. **Modificação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade por Diferentes Condições de Extrusão**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

MILES, D.; BRISTOL, J. **Tecnologia dos Polímeros**. São Paulo: Editora Polígono, 1975.

MORES, G. D. **Inovação e Sustentabilidade na Cadeia Produtiva do Plástico Verde**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

NASCIMENTO, E. D. **Estudo da Degradação Termomecânica e Oxidativa da Blenda Polimérica PEAD/PS**. Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

NASCIMENTO, E.; PINHEIRO, L. Estudo da Degradação Termo-Oxidativa do Polietileno de Alta Densidade. **10º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, 2009.

ORIGINLAB CORPORATION. Decovolution Tutorial – Origin Blog. Disponível em: <<http://blog.originlab.com/data-analysis/how-do-i-perform-peak-deconvolution>> Acesso em Outubro de 2018.

PEACOCK, A. **Handbook of Polyethylene, Structures, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker Inc, 2000.

PEREIRA, M. B. **Estudos de Degradação de Filmes de Polietileno**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 2009.

PINHEIRO, L.; CHINELATTO, M.; ANEVAROLO, S. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high density polyethylene degradation during processing in a internal mixer using the chain scission and branching distributing function analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v 91, 2324-2332pp, 2006.

PIVA, A. M., & WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. São Paulo: Artliber, 2004.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4ª Edição. Munich: Hanser Publishers, 2001

ROHN, C. **Analytical Polymer Rheology - Structure - Processing - Property Relationships**. Munich: Hanser Publishers, 1995.

SALVETTI, M. G. **O Polietileno na Agropecuária Brasileira e o Meio Ambiente.** São Paulo: Edificações Inteligentes, 2004.

SANCHES, P. R. **Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade Produzido com Catalizador Ziegler-Natta Submetido à Extrusão Reativa com Peróxidos Orgânicos.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

SPINACÉ, M. A., DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v 28, 65-72pp, 2005.

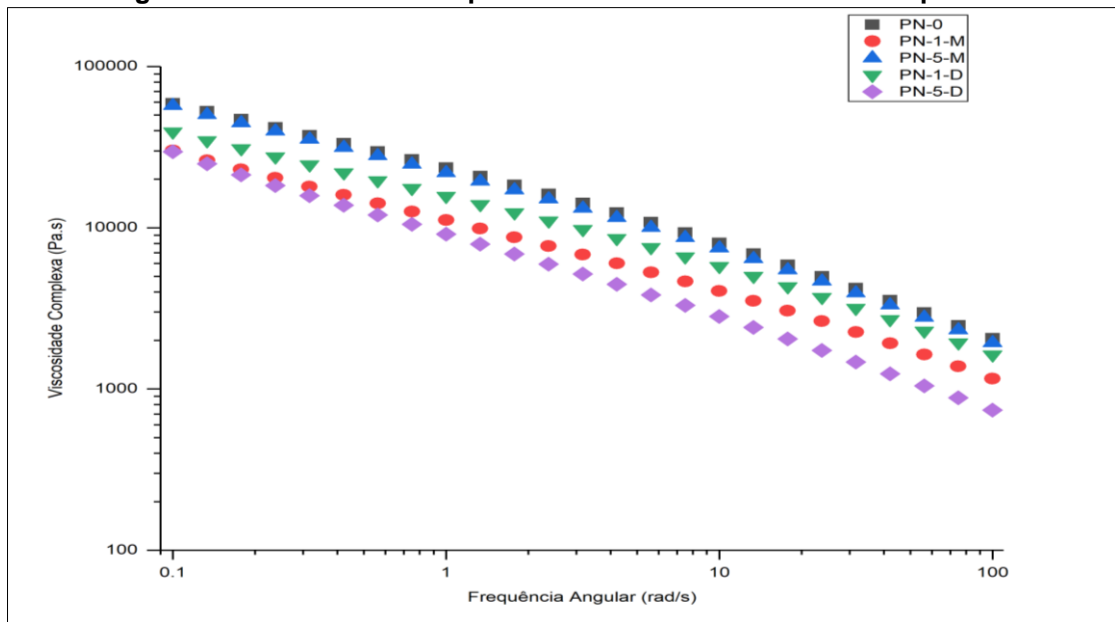
TAKATSUI, F. **Sistema CIELAB: Análise Computacional de Fotografias.** Dissertação de Mestrado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2011.

TOMASI, L. C. **Correlação Entre Estrutura e Propriedade do Polietileno com a Sinterização no Processo de Rotomoldagem.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

WOLF, C. R. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Ziegler-Natta na Produção de Polietileno de Alta Densidade.** Tese de Doutorado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

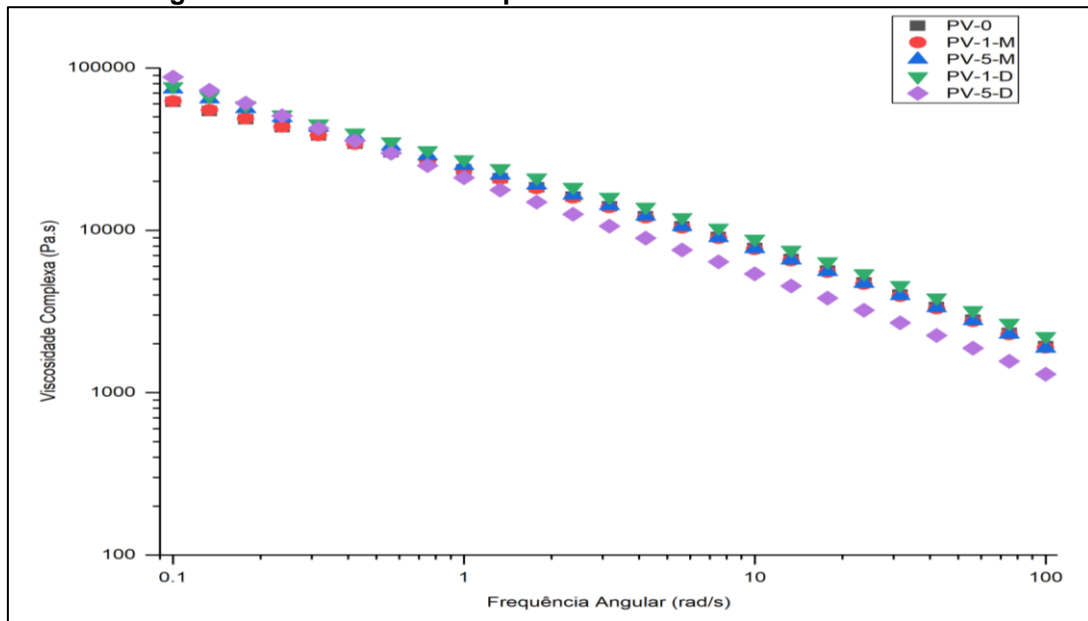
APÊNDICE A – Resultados de Reometria Oscilatória

Figura 31: Viscosidade Complexa das amostras de PEAD Petroquímico



Fonte: Própria

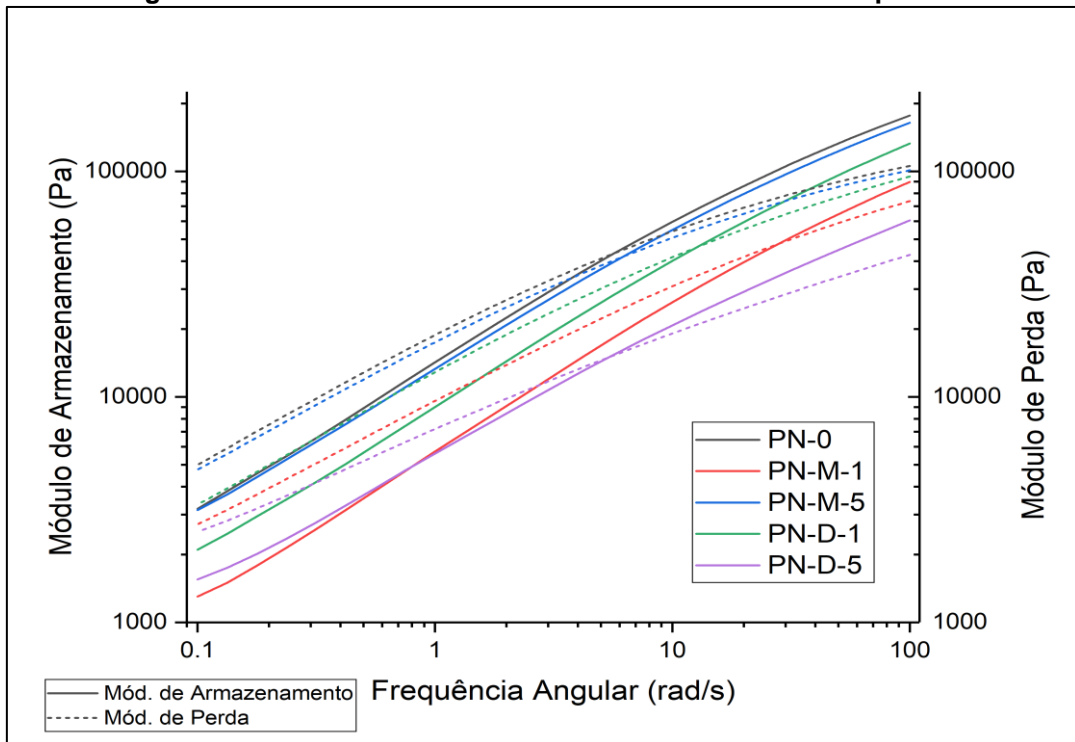
Figura 32: Viscosidade Complexa das amostras de PEAD Verde



Fonte: Própria

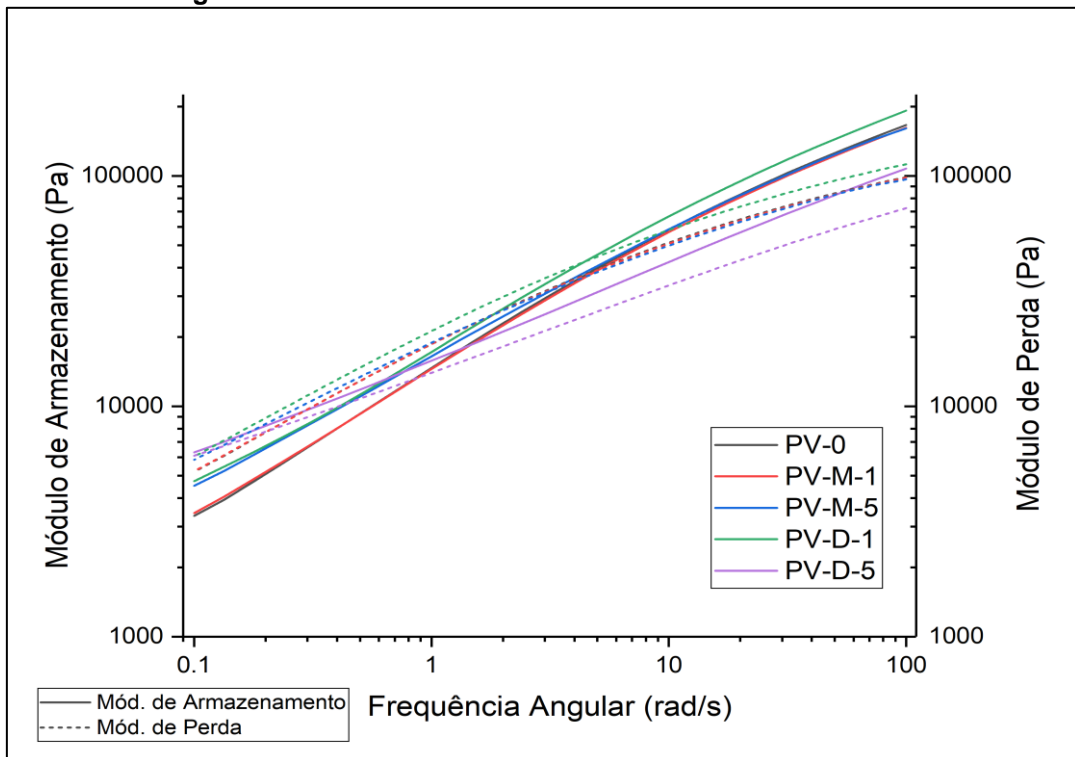
APÊNDICE B – Módulo de Perda e Armazenamento

Figura 33: Módulo de Perda e Armazenamento PEAD Petroquímico



Fonte: Própria

Figura 34: Módulo de Perda e Armazenamento PEAD Verde



Fonte: Própria

APÊNDICE C – Valores de Cristalinidade

Figura 35: Quadro comparativo dos valores de cristalinidade para DRX e DSC

Amostras	DRX Xc (%)	DSC Xc (%)
PN-VIRGEM	37	30
PN-1-M	37	27
PN-5-M	38	39
PN-1-D	45	45
PN-5-D	43	37
PV-VIRGEM	39	33
PV-1-M	36	26
PV-5-M	39	36
PV-1-D	41	40
PV-5-D	46	46