

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COPOLÍMERO ETILENO
PROPILENO NAS PROPRIEDADES DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS
ORIUNDAS DO REJEITO DE CENTROS DE TRIAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS
URBANOS**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DOS MATERIAIS

ASSIS FRANCISCO DE CASTILHOS

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2004

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COPOLÍMERO EPR NAS PROPRIEDADES DE
MISTURAS DE POLIOLEFINAS ORIUNDAS DO REJEITO DE CENTROS DE TRIAGEM
DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

ASSIS FRANCISCO DE CASTILHOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

HUMBERTO GRACHER RIELLA, Dr.-Ing. - ORIENTADOR

ALEXANDRE LAGO, Dr.Rer.Nat. - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA

CLÉA DE ANDRADE SALLES, Dra. Ciência

GUILHERME MARIZ DE OLIVEIRA BARRA, Dr. Ciência

NIVALDO CABRAL KUHNEN, Dr.-Ing

HUMBERTO GRACHER RIELLA, Dr.-Ing

BIOGRAFIA DO AUTOR

Assis Francisco de Castilhos, 45, é químico industrial formado em 1990 pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Atualmente é professor da Unidade de Sapucaia do Sul do Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas.

À minha família que soube entender minha ausência,
em especial “Seu Chico, Dona Maria e Nona Genoveva (*in memoriam*)”.

Aos meus tolerantes amigos,
Aos meus anjos Janaína e Loyná que surgiram como um alento entremeio às
dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor **Humberto Gracher Riella** pela orientação deste trabalho e por tornar as dificuldades um exercício para a evolução do conhecimento científico e humano.

Às Professoras, Professores e Funcionários do CEFET/RS-Sapucaia do Sul, nas pessoas de **Cléia de Andrade Salles, Diovani Castoldi Lencina, Enio Cesar Machado Fagundes, Fernando Luis Peixoto, Margarete Maria Chiapinoto Noro, Andrei Zwetsch Cavalheiro, Genízia Izlabão de Izlabão, Diego Gil de Los Santos, João Antonio Pinto de Oliveira e Rafael Batista Zortea** pela forma profissional e amigável com que disponibilizaram seu elevado conhecimento, além da dedicação de seus esforços o que permitiu minha estada nesta terra abençoada.

Ao Diretor do CEFET/RS-Sapucaia do Sul Professor **Carlos Alberto Schuck Bork** pelo apoio e amizade incontestes neste trabalho.

Ao Professor **Gean Salmoria** pela sua avaliação ética e pela sua amizade.

Às empresas **Ipiranga Petroquímica S.A.** e **DSM Elastômeros S.A.** pelo apoio técnico e material.

Aos trabalhadores do **Centro de Triagem da Restinga/POA** pela presteza e amizade com que dedicaram seu tempo e pelos ensinamentos sociais e humanos, tão relevantes para a própria definição do tema do trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 1.1. Definição do problema | 24 |
| 1.2. Objetivos do trabalho | 24 |
| 1.3. Limitações da pesquisa..... | 25 |
| 1.4. Metodologia..... | 26 |
| 1.5. Organização dos capítulos..... | 28 |
| CAPÍTULO 2 - RECICLAGEM MECÂNICA DE PLÁSTICOS MISTURADOS PÓS- CONSUMO..... | 30 |
| 2.1. Considerações iniciais..... | 30 |
| 2.2. Técnicas de identificação rápida de termoplásticos | 30 |
| 2.3. Técnicas para separação de termoplásticos | 33 |
| 2.4. Técnicas de moagem, limpeza, secagem e adensamento de termoplásticos pós-consumo..... | 35 |
| 2.5. Considerações finais | 36 |
| CAPÍTULO 3 – BLENDS POLIMÉRICAS | 38 |
| 3.1. Considerações iniciais..... | 38 |
| 3.2. Blendas imiscíveis e incompatíveis | 38 |
| 3.3. O uso de compatibilizantes na reciclagem de plásticos misturados..... | 43 |
| 3.4. Comportamento interfacial dos compatibilizantes em blendas imiscíveis .. | 44 |
| 3.4.1. Efeito da concentração na tensão interfacial entre as fases | 44 |
| 3.4.2. Efeito da concentração no tamanho das fases dispersas | 46 |
| 3.5. Blendas poliolefínicas..... | 50 |
| 3.5.1. Blendas poliolefínicas não compatibilizadas e suas propriedades mecânicas | 50 |
| 3.5.2. Blendas poliolefínicas compatibilizadas e suas propriedades mecânicas | 56 |
| 3.5.3. Morfologia de Blendas poliolefínicas..... | 59 |
| 3.6. Propriedades mecânicas dos plásticos misturados reciclados..... | 65 |
| 3.7. Propriedades mecânicas da fração leve dos plásticos misturados reciclados | 69 |
| 3.8. Considerações finais | 70 |
| CAPÍTULO 4 – TRATAMENTO DO REJEITO PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO POLIOLEFÍNICA | 72 |
| 4.1. Considerações iniciais..... | 72 |

| | |
|--|------------|
| 4.2. Coleta e caracterização da amostra | 74 |
| 4.2.1. Justificativa e objetivos | 74 |
| 4.2.2. Materiais, método e equipamentos | 75 |
| 4.2.3. Resultados e discussão | 77 |
| 4.3. Tratamento da amostra | 84 |
| 4.3.1. Justificativa e objetivos | 84 |
| 4.3.2. Materiais, método e equipamento | 85 |
| 4.3.2.1. Separação manual | 85 |
| 4.3.2.2. Moagem | 85 |
| 4.3.2.3. Separação densitária | 86 |
| 4.3.2.4. Lavagem e descontaminação..... | 86 |
| 4.3.2.5. Secagem e aglutinação | 87 |
| 4.3.3. Resultados e discussão | 88 |
| CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DAS MISTURAS FRAÇÃO POLIOLEFÍNICA COM COPOLÍMERO ETILENO PROPILENO E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ | 89 |
| 5.1. Considerações iniciais..... | 89 |
| 5.2. Processo de mistura e homogeneização | 91 |
| 5.2.1. Justificativa e objetivos | 91 |
| 5.2.2. Materiais, método e equipamento..... | 91 |
| 5.2.3. Discussão e resultados | 92 |
| 5.3. Determinação do índice de Fluidéz | 94 |
| 5.3.1. Justificativa e objetivos | 94 |
| 5.3.2. Materiais, método e equipamento..... | 95 |
| 5.3.3. Resultados e discussão | 95 |
| CAPÍTULO 6 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA | 97 |
| 6.1. Considerações iniciais..... | 97 |
| 6.2. Processo de moldagem por injeção | 97 |
| 6.2.1. Justificativa e objetivos | 97 |
| 6.2.2. Materiais, método e equipamento..... | 98 |
| 6.2.3. Discussão e resultados | 99 |
| CAPÍTULO 7 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS | 102 |
| 7.1. Considerações iniciais..... | 102 |

| | |
|--|------------|
| 7.2. Determinação da resistência ao impacto Izod..... | 102 |
| 7.2.1. Justificativa e objetivos | 102 |
| 7.2.2. Materiais, método e equipamento..... | 103 |
| 7.2.3. Resultados e discussão | 103 |
| 7.3. Determinação da resistência a tração | 104 |
| 7.3.1. Justificativa e objetivos | 104 |
| 7.3.2. Materiais, método e equipamento | 105 |
| 7.3.3. Resultados e discussão | 105 |
| 7.3.3.1. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra de PP virgem..... | 106 |
| 7.3.3.2. Comportamento durante o ensaio de tração para a amostra de fração poliolefínica sem copolímero etileno propileno – B0..... | 110 |
| 7.3.3.3. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B1 | 114 |
| 7.3.3.4. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B2..... | 116 |
| 7.3.3.5. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B3..... | 117 |
| 7.3.3.6. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B5..... | 120 |
| 7.3.3.7. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B10 ... | 122 |
| 7.3.3.8. Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B15.... | 123 |
| 7.3.3.9. Estudo comparativo das propriedades de tração | 125 |
| 7.3.3.10. Comparação das propriedades de tração entre a amostra B0 e polipropileno | 128 |
| 7.3.3.11. Comparação das propriedades de tração entre a amostra B0 e suas composições com copolímero etileno propileno | 130 |
| 7.4. Determinação da resistência a flexão | 131 |
| 7.4.1. Justificativa e objetivos | 131 |
| 7.4.2. Materiais, método e equipamento..... | 132 |
| 7.4.3. Resultados e discussão | 132 |
| CAPÍTULO 8 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO | |
| MORFOLÓGICA | 133 |
| 8.1. Considerações iniciais..... | 134 |
| 8.2. Experimento para caracterização morfológica | 134 |
| 8.2.1. Justificativa e objetivos | 134 |
| 8.2.2. Materiais, método e equipamento | 135 |
| 8.2.3. Resultados e discussões | 135 |
| CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 142 |

| | |
|---|------------|
| 9.1. Conclusões..... | 142 |
| 9.1.1. Conclusões sobre o processo de tratamento..... | 142 |
| 9.1.2. Conclusões relacionadas á utilização do índice de fluidez como parâmetro para definição do grau da resina de comparação | 143 |
| 9.1.3. Conclusões relacionadas à influência do copolímero etileno propileno nas propriedades de impacto | 143 |
| 9.1.4. Conclusões relacionadas à influência do copolímero etileno propileno nas propriedades de tração..... | 144 |
| 9.1.5. Conclusões relacionadas à influência do copolímero etileno propileno nas propriedades de flexão | 145 |
| 9.1.6. Conclusões relacionadas à influência dos contaminantes nas propriedades de tração e sua relação com a adição de copolímero etileno propileno | 146 |
| 9.1.7. Conclusões relacionadas ao comportamento durante o processamento da fração poliolefínica | 146 |
| 9.1.8. Conclusões finais..... | 147 |
| 9.2. Sugestões de trabalhos futuros..... | 148 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 149 |
| ANEXO 1 – ANÁLISE QUALITATIVA DE PLÁSTICOS..... | 159 |
| ANEXO 2 – RELATÓRIOS DE ENSAIOS MECÂNICOS | 167 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Representação esquemática da metodologia | 27 |
| Figura 2.1 – Representação esquemática dos tipos de separação | 34 |
| Figura 3.1 – Gráfico da Energia Livre da Mistura de dois polímeros (A) imiscíveis, (B) miscíveis e (D) parcialmente miscíveis..... | 40 |
| Figura 3.2 – Diagramas esquemáticos de micrografias de um sistema poliméricos de duas fases e de seus correspondentes espectros de DMA | 42 |
| Figura 3.3 - Curva $\gamma \times C$ | 45 |
| Figura 3.4 – Efeito da concentração do poli(estireno-b-1,2-butadieno) na tensão interfacial do poliestireno/poli(1,2-butadieno): | 46 |
| Figura 3.5 – Efeito da concentração do copolímero EPR no raio médio da fase dispersa PEAD na blenda PP/PEAD 75/25..... | 47 |
| Figura 3.6 – Efeito da concentração do copolímero EPR na distribuição do raio médio da fase dispersa PEAD na blenda PP/PEAD 75/25: (a) 0, (b) 60% em massa) | 48 |
| Figura 3.7 – Efeito da concentração (C) do compatibilizante no seu estado molecular interfacial..... | 50 |
| Figura 3.8 – Curvas tensão-deformação | 54 |
| Figura 3.9 – Corpos de prova tracionados | 55 |
| Figura 3.10 – Micrografia ótica de luz polarizada de blendas de PEAD/PP | 60 |
| Figura 3.11 - Representação esquemática da deformação de polímero fundido (fase dispersa) ocluso durante a cristalização do polímero matriz..... | 60 |
| Figura 3.12 – Imagem de micrografia ótica de luz polarizada mostrando o PEBD deformado | 61 |
| Figura 3.13 – Micrografia MEV de blenda PP/EPR sujeita a fluxo capilar..... | 62 |
| Figura 3.14 – Imagem de MET de blenda PP/PE/EPR | 63 |
| Figura 3.15 – Micrografia TEM de PP com PEAD reciclado (70/30) sem EPR. | 64 |
| Figura 3.16 – Micrografia TEM de PP com PEAD reciclado (70/30) com 5% EPR. ... | 64 |
| Figura 3.17. Imagem de micrografia por contraste de fase de elétrons para PP..... | 65 |
| Figura 4.1 – Fluxograma para o processo de coleta do RT no CT da Restinga (Novembro/Dezembro 2003)..... | 76 |
| Figura 4.2 – Distribuição das resinas do RT quanto aos processo de transformação | 78 |
| Figura 4.3 – Distribuição das resinas do RT oriundo da extrusão, quanto às principais técnicas | 79 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.4 – Distribuição das resinas do RT oriundo da extrusão de filmes..... | 80 |
| Figura 4.5 – Distribuição dos tipos de embalagens flexíveis de PP no RT | 81 |
| Figura 4.6 – Composição do RT quanto ao tipo de resina. Nov.-Dez/2003. Sem correção para a relação PP e PEAD | 82 |
| Figura 4.7 – Composição FP do RT quanto ao tipo de resina. Nov.-Dez/2003. Sem correção para a relação PP e PEAD | 82 |
| Figura 4.8 – Composição do rejeito termoplástico quanto ao tipo de resina. Nov.-Dez./2003. Com correção para a relação PP e PEAD | 83 |
| Figura 4.9 – Composição FP do RT quanto ao tipo de resina. Nov.-Dez./2003. Com correção para a relação PP e PEAD | 83 |
| Figura 4.10 – Seqüência de técnicas utilizada no processo de tratamento do RT | 85 |
| Figura 4.11 – Fração leve aglutinada comparada com grânulos de PP virgem. | 87 |
| Figura 5.1 - Corte transversal do espaguete mostrando a porosidade..... | 93 |
| Figura 5.2 – Grânulos da FP extrudada comparados com PP virgem | 94 |
| Figura 5.3 – Gráfico do índice de fluidez das amostras da FP e do PP e da pressão de injeção necessária para processar os referidos corpos de prova | 95 |
| Figura 6.1 – Corpo de prova produzido com PP virgem e a amostra B ₀ da FP, evidenciando as impurezas não fundidas contidas na FP..... | 100 |
| Figura 6.2 – Detalhe do corpo de prova produzido com PP virgem e a amostra B ₀ da FP, evidenciando as impurezas não fundidas contidas na FP | 100 |
| Figura 6.4 – Detalhe do corpo de prova produzido com a amostra B ₀ da FP, evidenciando as impurezas não fundidas na superfície do moldado | 101 |
| Figura 7.1 – Gráfico de resistência ao impacto Izod | 103 |
| Figura 7.2 – Gráfico Tensão x Deformação para PP virgem..... | 107 |
| Figura 7.3 – Corpo de prova do PP virgem em diferentes estágios de deformação | 107 |
| Figura 7.4 – Gráfico parcial Tensão x Deformação para PP virgem | 108 |
| Figura 7.5 – Corpo de prova PP momentos antes e após a fratura I: detalhe do corpo de prova estirado e sob efeito de intensa luminosidade. II e III: detalhes do corpo da região de ruptura do corpo de prova | 110 |
| Figura 7.6 Gráfico mediano tensão x deformação para B ₀ | 111 |
| Figura 7.7 – Corpo de prova da amostra B ₀ em diferentes estágios de deformação | 111 |
| Figura 7.8 – Regiões de vazios internos do corpo de prova da amostra B ₀ rompidos por delaminação..... | 113 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.9 – Regiões de vazios internos do corpo de prova da amostra B ₀ rompido com áreas delaminadas | 113 |
| Figura 7.10 Curva mediana tensão x deformação para B1 | 114 |
| Figura 7.11 Fotografias do corpo de prova da amostra B1 em diferentes estágios de deformação | 114 |
| Figura 7.12- Curva mediana tensão x deformação para B2..... | 116 |
| Figura 7.13 - Corpo de prova da amostra B2 em diferentes estágios de deformação | 116 |
| Figura 7.14- Curva mediana tensão x deformação para B3..... | 117 |
| Figura 7.15 - Corpo de prova da amostra B3 em diferentes estágios de deformação | 118 |
| Figura 7.16 - Fotografias de detalhes do corpo de prova da amostra B2 correspondentes às regiões X e XII da curva tensão x deformação (Figura 7.14) e às fotografias X e XI da curva tensão x deformação da Figura 7.15..... | 119 |
| Figura 7.17 - Fotografias de detalhes dos corpos de prova da amostra B2 na região de fratura..... | 120 |
| Figura 7.18 - Curva mediana tensão x deformação para B5..... | 120 |
| Figura 7.19 - Corpo de prova da amostra B5 em diferentes estágios de deformação | 121 |
| Figura 7.20 - Fotografia de detalhes do corpo de prova da amostra B5 na região de fratura | 121 |
| Figura 7.21 - Curva mediana tensão x deformação para B10..... | 122 |
| Figura 7.22 - Corpo de prova da amostra B5 em diferentes estágios de deformação | 122 |
| Figura 7.23 - Fotografia de detalhes do corpo de prova da amostra B10 na região de fratura..... | 123 |
| Figura 7.24 - Curva mediana tensão x deformação para B15..... | 124 |
| Figura 7.25 - Corpo de prova da amostra B15 em diferentes estágios de deformação | 124 |
| Figura 7.26 - Fotografias de detalhes dos corpos de prova da amostra B10 na região de fratura. | 125 |
| Figura 7.27 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do módulo de elasticidade | 126 |
| Figura 7.28 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão de escoamento..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.29 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do alongamento no escoamento..... | 127 |
| Figura 7.30 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão na ruptura.. | 128 |
| Figura 7.31 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do alongamento na ruptura..... | 128 |
| Figura 7.32 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do módulo de flexão .. | 133 |
| Figura 7.33 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão máxima de flexão..... | 133 |
| Figura 8.1 - Imagens MEV da resina PP HP1310 fraturadas em N ₂ líquido..... | 136 |
| Figura 8.2- Imagens MEV da amostra B0 fraturadas em N ₂ líquido. Atacada com n-heptano.Aumento de 40000x | 137 |
| Figura 8.3 - Imagens MEV da amostra B1 fraturadas em N ₂ líquido..... | 137 |
| Atacada com n-heptano.Aumento de 40000x. | 137 |
| Figura 8.4 - Imagens MEV da amostra B2 fraturadas em N ₂ líquido..... | 137 |
| Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x. | 137 |
| Figura 8.5 - Imagens MEV da amostra B3 fraturadas em N ₂ líquido..... | 138 |
| Atacada com n-heptano.Aumento de 40000x. | 138 |
| Figura 8.6 - Imagens MEV da amostra B5 fraturadas em N ₂ líquido..... | 138 |
| Atacada com n-heptano.Aumento de 40000x. | 138 |
| Figura 8.7 - Imagens MEV da amostra B10 fraturadas em N ₂ líquido. Atacada com n-heptano.Aumento de 40000x. | 138 |
| Figura 8.8 - Imagens MEV da amostra B15 fraturadas em N ₂ líquido.. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000c | 139 |
| Figura 8.9 - Imagens MEV da amostra B10 fraturadas em N ₂ líquido Ataque com n-heptano. Aumento de 5000x. | 139 |
| Figura 8.10 - Imagens MEV da amostra B15 fraturadas em N ₂ líquido.Atacada com n-heptano. Aumento de 10000x..... | 140 |
| Figura 8.11 - Imagens MEV da (a) resina PP HP 1310, (b) amostra B0 e (c) amostra B15 fraturadas em N ₂ líquido.. Aumento de 250x. | 141 |
| Figura 8.12 – Imagem MEV da amostra B5 evidenciando material polimérico não fundidos aumento de 250x..... | 141 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 –Densidade dos principais polímeros presentes no RSU..... | 32 |
| Tabela 2.2 –Densidade de algumas soluções e comportamento densitário | 32 |
| Tabela 3.1 – Módulos de Elasticidade..... | 56 |
| Tabela 3.2 – Valores de propriedades mecânicas em diferentes estudos com plásticos misturados e oriundos dos RSU em comparação com PEAD e PP comerciais | 67 |
| Tabela 3.3 – Valores de propriedades mecânicas em diferentes estudos com a fração leve dos plásticos misturados e oriundos do RSU | 69 |
| Tabela 4.1 – Descrição qualitativa das resinas termoplásticas comercializadas pelo CT da Restinga . Agosto/2002. | 73 |
| Tabela 4.2 – Descrição dos objetivos específicos de caracterização e das técnicas envolvidas na análise do rejeito | 77 |
| Tabela 4.3 – Composição do rejeito termoplástico quanto ao tipo de resina. Nov/Dez 2003 | 77 |
| Tabela 5.1 - Características do copolímero randômico EPR..... | 91 |
| Tabela 5.2 – Composição das amostras da FP..... | 92 |
| Tabela 5.3 Condições de processamento para mistura e homogeneização das amostras | 93 |
| Tabela 6.1- Variáveis de processamento dos corpos de prova para PP e para as amostra da FP por injeção | 99 |

SIMBOLOGIA

| | |
|------------|---|
| a | Área interfacial ocupada por uma molécula de compatibilizante |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas; |
| ABPol | Associação Brasileira de Polímeros |
| ASTM | <i>American Standard Test Method</i> |
| BOPP | Polipropileno biorientado |
| C | Concentração de compatibilizante |
| CEFET/RS | Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas – Unidade Sapucaia |
| CIPE | Polietileno clorado |
| CP | Corpo de prova |
| CT | Centro de Triagem |
| DMA | Análise dinâmico-mecânica |
| DMLU | Departamento Municipal de Limpeza Urbana do Município de Porto Alegre/RS; |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varredura: |
| E-EA-GMA | Terpolímero etileno-etil acrilato-glicidil metacrilato; |
| E-GMA | Copolímero etileno-glicidil metacrilato; |
| EPDM | Terpolímero etileno-propileno-dieno; |
| EPR | Copolímero etileno-propileno; |
| EPS | Poliestireno expandido |
| EVA | Copolímero de etileno – acetato de vinila |
| FP | Fração Poliolefínica; |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IR | Espectroscopia no infravermelho |
| K | Constante de velocidade |
| \bar{M} | Massa molecular média numérica |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura; |
| Nc | Compatibilidade relativa |
| P | Pressão |
| PA | Poliamida |
| PB | Polibutadieno |
| PE | Polietileno |
| PEAD | Polietileno de alta densidade |
| PEBD | Polietileno de baixa densidade |
| PEBDL | Polietileno linear de baixa densidade |
| PEBDL-g-AM | Polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico; |

| | |
|--------------|--|
| PET | Poli(tereftalato de etileno) |
| PEV | Posto de entrega voluntária |
| PP | Polipropileno |
| PP HP1310 | Polipropileno comercial |
| PP-g-AM | Polipropileno enxertado com anidrido maleico; |
| PSAI | Poliestireno de alto impacto |
| PS | Poliestireno |
| PTFE | Politetrafluoretileno; |
| PVA | Poli(acetato de vinila) |
| PVC | Poli(cloreto de vinila) |
| R | Índice de Reciclabilidade; |
| R | Raio médio das partículas da fase dispersa |
| R_0 | Raio médio das partículas da fase dispersa sem compatibilizante |
| R_s | Raio médio das partículas da fase dispersa com saturação do compatibilizante |
| RSU | Resíduo Sólido Urbano; |
| RT | Rejeito termoplástico |
| S | Área interfacial entre fases |
| SBS | Borracha de copolímero de butadieno-estireno |
| SEBS | Borracha de terpolímero estireno-etileno-butadieno-estireno |
| SEBS-g-AM | Copolímero estireno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maleico; |
| T | Temperatura |
| T_g | Temperatura de transição vítrea |
| TPO | Termoplástico olefínico |
| U.V. | Ultravioleta. |
| V_p | Valor monetário do material reciclado por quilograma |
| V_m | Valor monetário do material virgem por quilograma |
| W | Massa de compatibilizante requerida por unidade de volume da blenda |
| ΔG_m | Energia Livre de Gibbs da mistura polimérica |
| ΔH_m | Entalpia da mistura polimérica |
| ΔS_m | Entropia da mistura polimérica |
| γ | Tensão interfacial |
| γ_0 | Tensão interfacial sem compatibilizante |
| γ_s | Tensão interfacial com saturação de compatibilizante |
| ϕ | Fração volumétrica |
| ϕ_d | Fração volumétrica da fase dispersa |

RESUMO

Uma importante característica dos materiais termoplásticos é a possibilidade de serem reciclados mecanicamente. Entretanto, após o processo de separação manual nos centros de triagem (CTs) de resíduos sólidos urbanos (RSU), há a formação de rejeito termoplástico (RT), o qual é destinado aos aterros sanitários. Pesquisas mostraram que o RT é constituído por uma mistura de polímeros *commodities* com significativa fração de poliolefinas (FP). Os pesquisadores, até o presente, não têm focado seus trabalhos para o aproveitamento do rejeito termoplástico de centros de triagem. Portanto, foi constatada a necessidade de estudo de uma alternativa que reduzisse os impactos ambientais, econômicos e sociais deste rejeito. O aproveitamento da fração poliolefínica extraída do rejeito termoplástico oriundo de centros de triagem de resíduos sólidos urbanos é promissor, pois reduz a variedade de resinas imiscíveis e incompatíveis da mistura. Ainda, com a possibilidade da fração poliolefínica ter suas propriedades mecânicas melhoradas através do uso do copolímero randômico de etileno-propileno (EPR) como compatibilizante. Com base no exposto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma rota alternativa para o desenvolvimento de materiais secundários através da reciclagem mecânica, amplamente utilizada no Brasil, visando maximizar as propriedades mecânicas da fração poliolefínica. Para atingir o objetivo exposto foi desenvolvido um processo de tratamento do rejeito termoplástico com vistas à obtenção da fração poliolefínica. Esta fração foi misturada e homogeneizada por extrusão onde ocorreu a mistura com o copolímero randômico de etileno-propileno. Os corpos de prova, moldados por injeção, tiveram suas propriedades mecânicas de tração, impacto e flexão avaliadas e comparadas com a morfologia das amostras e da resina comercial de polipropileno PP HP1310, investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a fração poliolefínica tem sua composição definida pela blenda PP/PEAD/PEBD (76/15/9) com contaminantes sólidos e sem a presença de fundidos. As propriedades relacionadas ao comportamento elástico (na tração e na flexão) se apresentaram inferiores ao PP virgem e mostraram um efeito sinérgico negativo em relação ao uso do copolímero randômico de etileno-propileno. Entretanto, a compatibilização ocorreu para as propriedades relacionadas ao comportamento plástico. Por outro lado, tanto a fração poliolefínica com e sem copolímero randômico de etileno-propileno evidenciou melhorias na resistência ao impacto, comparativamente ao PP virgem.

ABSTRACT

An important characteristic of thermoplastic materials is their possibility of being recycled mechanically. However, after the process of manual separation in sorting centers (SC) of municipal solid waste (MSW), there is disposal of thermoplastic refuse (TR), which is destined to the landfills. Researches have shown thermoplastic refuse is constituted by a *commodities* polymeric mixture with significant polyolefins fraction (PF). The researchers, up to now, have not been focusing their studies for the utilization of thermoplastic refuse from sorting centers. Therefore the need of to reduce environmental, economic and social impact of this refuse has been verified. Utilization of polyolefins fraction extracted from thermoplastic refuse derived by sorting of municipal solid waste from sorting centers is promising because it reduces the variety of immiscible and incompatible resins of the mixture. Still, the possibility of polyolefins fraction having its properties mechanically improved through the use of random copolymer poly(ethylene-propylene) (EPR) like compatibilizers. According to what has been exposed, this work introduces the development of an alternative route for the development of secondary materials through mechanical recycling, widely used in Brazil, aiming at maximizing polyolefins fraction mechanical properties. To reach the exposed goal, a treatment process of thermoplastic refuse with sights to get polyolefins fraction was developed. This polyolefins fraction was mixed and homogenized by extrusion where the mixture with EPR occurred. The specimens were molded by injection molding and had their mechanical properties of traction, impact and flexion evaluated and compared with the morphology of the samples and of the resin PP HP1310, investigated by scanning electronic microscopy (SEM). The results showed polyolefins fraction has its composition defined by the blend PP/PEAD/PEBD (about 76/15/9,0) with solid contaminants and without the presence of molten material. The properties related to elastic behavior (in traction and in flexion) presented themselves lower than the raw PP and showed a synergic negative effect regarding the use of EPR. However, compatibilization occurred for the properties related to plastic behavior. On the other hand, both polyolefins fraction with or without EPR have reached significant improvements in the impact resistance, when compared to raw PP.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Definição do problema

Os resíduos em geral são produzidos em quase todas as atividades que caracterizam a vida. Os resíduos sólidos urbanos (RSU), em particular, devem-se ao uso dos bens e recursos disponíveis, sejam eles naturais ou transformados. RSU são aqueles formados pelo lixo domiciliar, comercial e público, os quais são classificados como resíduos de Classe II Não-inertes, de acordo com a Norma Técnica Brasileira NBR 10.004 – Classificação de Resíduos (ABNT, 1997).

A Constituição Federal de 1988 em seu artigo 23 consagra a proteção ao meio ambiente e confere aos municípios para atuarem em matéria ambiental, juntamente com a União, os Estados e o Distrito Federal (BRASIL. Constituição Federal, 1988).

Dessa forma, a coleta, o transporte e a destinação final do RSU é responsabilidade dos órgãos municipais e o tratamento do mesmo é recomendado como forma de minimizar os impactos gerados com a disposição na natureza. O tratamento pode estar focado no reuso, na incineração ou na reciclagem (ABNT, 1996).

A reciclagem é uma importante atividade na minimização dos resíduos resultantes da atividade humana. A idéia de reaproveitar os produtos descartados após o seu uso (resíduos pós-consumo) tem aumentado durante as últimas décadas devido a fatores ambientais, econômicos e sociais.

Os centros de triagem (CTs) de RSU têm um papel cada dia mais importante no processo de tratamento do lixo gerado no Brasil. A finalidade primária dos CTs é a de segregar os materiais descartados no lixo de forma a permitir a reintegração dos mesmos nas respectivas cadeias produtivas da reciclagem; seja como substituintes das matérias virgens ou mesmo como novos materiais. Entretanto nem todos os produtos pós-consumo possuem escoamento para o mercado da reciclagem, isto é, possuem reciclabilidade.

Villalba et al (2002) propuseram que o conceito de reciclabilidade seja a “habilidade de um material em readquirir as propriedades que tinha no seu estado virgem”, onde estado virgem se refere ao “material em sua forma mais pura antes de ser processado ou conformado para um uso específico”.

O pesquisador sugere, assim, que a reciclabilidade seja calculada através do um índice denominado de índice de reciclabilidade (R). A definição de R é dada pela relação monetária entre o valor do material reciclado por quilograma (V_p) e o valor mínimo por quilograma de um material antes de ser transformado para um uso específico (V_m), como lingotes para os metais e grânulos para polímeros. Desta forma R pode ser abordado como uma “propriedade do material e como tal pode ser considerada no processo de seleção de materiais”.

Em 2003, conforme o Departamento Municipal de Limpeza Urbana do Município de Porto Alegre (DMLU, 2003), o processo desenvolvido nos CTs apresentava um índice de rejeito na ordem que variava entre 20% e 60% em massa. Rejeito este, no qual foi constatada a existência de grande quantidade de materiais poliméricos (Castilhos, 2002).

A fração polimérica do RSU que não é reciclada é constituída de uma grande quantidade e variedade de embalagens poliméricas termoplásticas. Esta fração doravante recebe a denominação de rejeito termoplástico (RT). Conforme Wassermann et al (2001), o RT é constituído basicamente pelas resinas polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET).

O assunto tratado, neste trabalho, tem como foco a fração composta por PP, PEAD e PEBD do RSU. Com a finalidade de simplificar, esta fração recebe a denominação da família a qual pertence: fração poliolefínica (FP).

A indústria de polímeros é o segmento da indústria química que mais cresce no mundo e, particularmente, no Brasil. Entre 1980 e 1990 a produção mundial de plásticos aumentou 62% (ABPol/RJ, 1998). Em 1998, a produção atingiu a ordem de 180 milhões de toneladas (Vogl, 1998).

Em 2002, o consumo aparente (produção + importação – exportação) dessa indústria no Brasil atingiu em torno de 4 milhões toneladas (Hamais, 2003) e as resinas PE e PP representaram 39% e 23%, respectivamente, deste consumo. Isto é, PP e PE somaram em torno de 62% das resinas consumidas no Brasil em 2002, o que torna a FP a principal fração constituinte dos plásticos nos RSU.

Conforme IBGE (2004), o Brasil em 2000 coletou em média 228 mil toneladas de RSU por dia, sendo que 2,8 mil toneladas foram destinadas aos CTs. Costa (1998) estimou que os plásticos representavam entre 5% e 10% da massa dos RSU na cidade de Porto Alegre/RS.

Em geral, os trabalhos científicos voltados para a reciclagem de polímeros são desenvolvidos com materiais que pertencem somente à fração reciclável. Quando são desenvolvidos trabalhos de forma a utilizar a fração não reciclável, a tendência é a de não segregá-la da fração reciclável, pois os processos de separação apresentam dificuldades tecnológicas e econômicas para o uso comercial.

Por exemplo, Kalfoglou et al (1995) estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas PET/PEAD oriundas de frascos (fração reciclável), as quais foram compatibilizadas com quatro diferentes substâncias: copolímero etileno-glicidil metacrilato (E-GMA), terpolímero etileno-etil acrilato-glicidil metacrilato (E-EA-GMA), copolímero estireno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-AM).

Blendas de PET/PP oriundas da extrusão e moldagem por sopro também foram estudadas quanto às mesmas propriedades quando compatibilizadas com SEBS-g-AM, PP-g-AM e PEBDL-g-AM (Papadopoulou & Kalfoglou, 2000).

Tubos e perfis de PE (mistura de PEAD e polietileno linear de baixa densidade (PEBDL)) e PP pós-consumo (fração reciclável) foram compatibilizados com resinas virgens de PP e PEAD através de terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) e do poli(acetato de vinila) (EVA) para análise da influência da composição nas propriedades mecânicas (Blom et al, 1998).

Albano et al (1998) estudaram o comportamento mecânico de blendas de PP puro com PEAD reciclado (fração reciclável) sem e com compatibilizante copolímero etileno-propileno (EPR), sugerindo a utilização de até 30% de material reciclado em substituição ao material virgem.

Kukaleva et al (2003) estudaram o comportamento reológico e mecânico de mistura de poliolefinas da fração reciclável (PEAD oriundo de frascos pós-consumo) com poliolefinas virgens (PEBD, PEBDL).

Castellanos e Collar (1988) estudaram as propriedades mecânicas de blendas de PEAD/PEBD preparadas a partir da fração leve (fração reciclável e não-reciclável) de uma planta piloto de tratamento de RSU poliméricos. Entenda-se como fração leve àquela formada pelos polímeros menos densos do que a água e que não possuem estrutura expandida. Conforme os autores, esta fração não continha PP, somente PEBD (67,6%), PEAD (20,4%), PVC (4,0%), resíduos insolúveis (8,0%). Os compatibilizantes utilizados foram EVA, polietileno clorado

(CIPE) e polietileno com massa molecular bastante baixa, em diferentes concentrações.

Em outro estudo enfocando o uso de agentes compatibilizantes na fração reciclável, PEBD reciclado a partir de filmes pós-consumo foi adicionado em diferentes concentrações a uma mistura de PEAD (33%), PVC (39%) e PET (28%), todos oriundos de frascos pós-consumo (Mantia, 1993). Foram adicionados agentes compatibilizantes (SEBS, PVA e EPDM) às composições e realizados estudos da processabilidade e das propriedades mecânicas.

Pappa et al (2001) desenvolveram uma planta piloto para reciclagem da FP constituída por PEAD, PEBD e PP através da dissolução seletiva em xileno (solvente) e propanol-1 (antisolvente) em diferentes temperaturas, obtendo excelentes resultados, entretanto os custos das resinas recicladas se equivaleram aos das resinas virgens.

Super et al (1993), Shent et al (1999) e Marques e Tenório (2000) utilizaram técnicas de flotação e separação densitária para separação de polímeros pós-consumo onde obtiveram resultado promissores para separação de alguns tipos de plásticos, mas não para todas as diferentes resinas componentes dos RSU. Entretanto, em todas estas técnicas a necessidade de uma eficiente limpeza superficial torna os métodos de pouca aplicabilidade comercial, devido aos custos de processo.

O material secundário obtido a partir de polímeros misturados apresenta limitações quanto às aplicações, pois as suas propriedades são muito inferiores às matérias-primas, conseqüência da imiscibilidade dos polímeros constituintes (Engelmann et al, 1992, Breant, 1992; Gattiglia et al, 1993; Vezzoli et al, 1993; Thomas, 1994; Scott, 1994; Menges, 1996; Starke et al, 1996).

A separação dos seis principais constituintes dos RSU implica em custos elevados seja pelo uso intensivo de mão de obra ou pelo uso de tecnologia de separação. Para qualquer um destes dois caminhos que for adotado a eficácia não é elevada, pois no primeiro caso há a falha humana no processo de identificação das resinas e no segundo caso, as tecnologias empregadas não são adequadas para a separação de todas as principais resinas.

O uso de compatibilizante tem sido o principal caminho para melhorar as propriedades mecânicas de plásticos misturados (Lemmens, 1996). Entretanto estas técnicas, geralmente, são aplicadas à fração reciclável (Mantia, 1993; Kalfoglou et al, 1995; Blom et al, 1998; Papadopoulou e Kalfoglou, 2000) ou à mistura das

frações reciclável e não-reciclável (Thomas, 1994; Scott, 1994; Castellanos e Collar, 1988), como foi abordado acima.

O emprego do copolímero EPR tem sido mais intenso em blendas binárias com PP virgem onde a finalidade é a de melhorar a resistência ao impacto deste polímero (Karger-Kocsis & Kiss, 1987; Woodward, 1988; Pukanszky et al, 1989), atuando, dessa forma, como modificador de impacto.

Com objetivos mais abrangentes em blendas ternárias com PP e PEAD virgens, o EPR tem sido utilizado como compatibilizante (Moore, 1996), potencializando suas propriedades mecânicas.

Dessa forma, como pode ser verificado nos trabalhos acima, o enfoque da pesquisa com RSU termoplásticos ou está centrado na fração de materiais que já possuem solução tecnológica e comercial, isto é, aqueles materiais pós-consumo absorvidos pela cadeia produtiva de materiais reciclados; ou está centrado no total dos materiais (fração reciclável mais fração não-reciclável).

Portanto, não foram identificados estudos com a fração não reciclável (RT) apenas, fração esta que pode ser obtida diretamente no rejeito total dos CTs de RSU.

O não aproveitamento do RT dos RSU implica em diversos problemas para a sociedade, os quais podem ser citados:

- a perda de eficácia da coleta seletiva, cujo custo é maior do que o custo da coleta não seletiva;
- a redução do tempo de vida útil dos aterros sanitários;
- a perda de produtividade dos CTs resultando em baixa remuneração dos trabalhadores;
- o aumento nos custos de transporte do rejeito até os referidos aterros¹ e
- os problemas ambientais resultantes da disposição.

Além dos fatores econômicos e ambientais acima citados, há o fator sociológico envolvido no melhor aproveitamento dos resíduos termoplásticos triados nos centros de triagem. Qualquer abordagem que propõe a discussão sobre os investimentos em pesquisa e desenvolvimento tecnológico no tratamento dos RSU deve passar por uma análise da reciclagem como forma viável de aproveitamento

¹ Lembrando que, por força da exaustão de áreas adequadas próximas dos grandes centros, os aterros sanitários estão sendo implantados a distâncias cada vez maiores.

dos recursos humanos (geração de emprego) e físicos (lixo) potencialmente disponíveis no ecossistema urbano (Sachs, 1986).

No Brasil, vivem em atividades diretas com a coleta e separação de lixo mais de 300 mil trabalhadores e o potencial dessa atividade, desde que ocorra através de CTs, poderá traduzir-se numa oferta adicional de 110 mil novos empregos diretos e 200 mil empregos indiretos no restante da cadeia da reciclagem, demandando um investimento total na ordem de R\$100 milhões (CEMPRE, 2000).

O enfoque desta pesquisa está centrado na necessidade de ser desenvolvido estudo que fomente o aproveitamento da fração poliolefínica (FP) do resíduo sólido urbano (RSU) contida no rejeito termoplástico (RT) dos centros de triagem (CTs), com o foco no uso de compatibilizante para o desenvolvimento de novos materiais, desta forma, contribuindo para a redução do impacto ambiental e econômico produzido pelo seu descarte.

1.2. Objetivos do trabalho

Tendo em vista a problemática no tratamento do RSU relacionada ao RT dos CTs, torna-se necessário estudar alternativas para melhorar o desempenho da FP deste rejeito no que se refere às propriedades mecânicas.

O fraco desempenho destas propriedades possui relação direta com o comportamento geral dos polímeros quanto à imiscibilidade. O uso de EPR como compatibilizante para blendas de PP e polietilenos pós-consumo é um caminho que se apresenta promissor na tentativa de obtenção de matérias-secundárias passíveis de serem inseridas nas cadeias produtivas de materiais reciclados.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver e avaliar a FP compatibilizada com EPR e obtida a partir do RT oriundo do processo de triagem de RSU em CTs. Para que o objetivo geral estabelecido seja atingido os objetivos específicos são os seguintes:

- 1) desenvolver um processo de tratamento com vistas à FP do RT gerado por um centro de triagem de RSU. O resultado deste processo deverá ser a obtenção da FP separada das outras classes de materiais não poliméricos e das outras famílias de materiais poliméricos. Esta fração deve ser caracterizada e processada até que adquira adequada condição de processabilidade:

- 2) preparar blendas compatibilizadas com diferentes concentrações do elastômero poliolefínico copolímero EPR. A meta é a compatibilização da FP com EPR a baixas e moderadas concentrações;

3) elaborar os corpos de prova através da moldagem por injeção ou por compressão (conforme o polímero principal da FP) e avaliar as propriedades mecânicas – impacto, tração e flexão - da FP obtida sem compatibilizante e com diferentes concentrações deste. Comparar os resultados às propriedades do componente poliolefínico puro em maior concentração na FP;

4) estudar a morfologia das blendas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) de corpos de prova fraturados a baixa temperatura (-20 °C) e relacioná-la com o seu comportamento mecânico.

1.3 Limitações da pesquisa

O projeto de produto pós-consumo, tipo de processamento, tipo de acabamento (impressão, metalização, etc), materiais empregados e produto embalado são variáveis independentes e aspectos a serem considerados na composição dos materiais poliméricos constituintes do RSU.

Ainda, a forma como estes materiais foram descartados e as necessidades de mercado de materiais reciclados são aspectos que direcionam para o conjunto de técnicas que formam o processo de tratamento mais adequado a ser desenvolvido na reciclagem mecânica de resíduos termoplásticos pós-consumo.

Além da contaminação há outros fatores que influenciam na variedade e na variabilidade da composição de polímeros nos resíduos termoplásticos misturados pós-consumo. Somando-se aos aspectos citados acima, tem-se o fato de que a composição dos RSU sofre influência de fatores sociais, culturais, ambientais e econômicos.

Por exemplo, aspectos econômicos como renda *per capita*, associados aos aspectos ambientais do tipo clima e aspectos culturais como etnia, determinam variações no comportamento de consumo (como na alimentação) e com isso, demandam toda uma gama de embalagens para acondicionamento, resultando a variabilidade da composição dos RSU com sazonalidades cíclicas e não cíclicas (Schamp & Hannequert, 1997).

Portanto, para que esta pesquisa contemplasse todas estas variáveis independentes no que se refere ao processo de amostragem, haveria a necessidade de que fossem coletadas amostras em todos os CTs da região metropolitana de Porto Alegre durante, no mínimo, 12 (doze) meses. Procedimento este que dificilmente pode ser enquadrado ao escopo de um trabalho de dissertação.

Assim, em se tratando da FP, estas variáveis independentes podem alterar aspectos relacionados à variabilidade na composição da mesma. Por outro lado, quanto à variedade de resinas as alterações a curto prazo são insignificantes. Cabe observar, que tanto PP como os PEs dificilmente deixarão de ter suas presenças na fração não reciclável, pois são resinas *commodities*².

Outro aspecto importante está relacionado ao uso de concentrações não elevadas do copolímero EPR. Conforme Tang e Huang (1994), em concentrações elevadas, a concentração efetiva do EPR usado na compatibilização é menor do que a quantidade adicionada.

Portanto, em maiores concentrações pode haver pouco ganho quanto às melhorias nas propriedades mecânicas com conseqüente impacto de elevação considerável dos custos dos materiais obtidos, o que não é desejável.

1.4 Metodologia

Para atingir os objetivos específicos foi desenvolvida a metodologia a seguir apresentada, esquematicamente, através da Figura 1.1.

A partir dos objetivos específicos (Figura 1.1, a) foi elaborado um conjunto de nove (09) procedimentos experimentais (Figura 1.1, b). Parte dos experimentos tiveram como finalidade a obtenção da FP com e sem compatibilização com EPR, onde suas propriedades mecânicas – impacto, tração e flexão – foram avaliadas e comparadas com a resina virgem correspondente ao polímero matriz da blenda.

(Figura 1.1, c). E, por fim, estes resultados foram discutidos com base no estudo morfológico por MEV.

O primeiro experimento consistiu em coletar e caracterizar o rejeito polimérico indicando qual a resina principal da FP em termos quantitativo. Além disso, a caracterização permitiu estabelecer o processo de separação da FP, bem como o seu processamento, respectivamente, o segundo e o terceiro procedimento experimental desenvolvido.

² *Commodities* são resinas para uso geral, produzidas em grande escala e aplicações variadas.

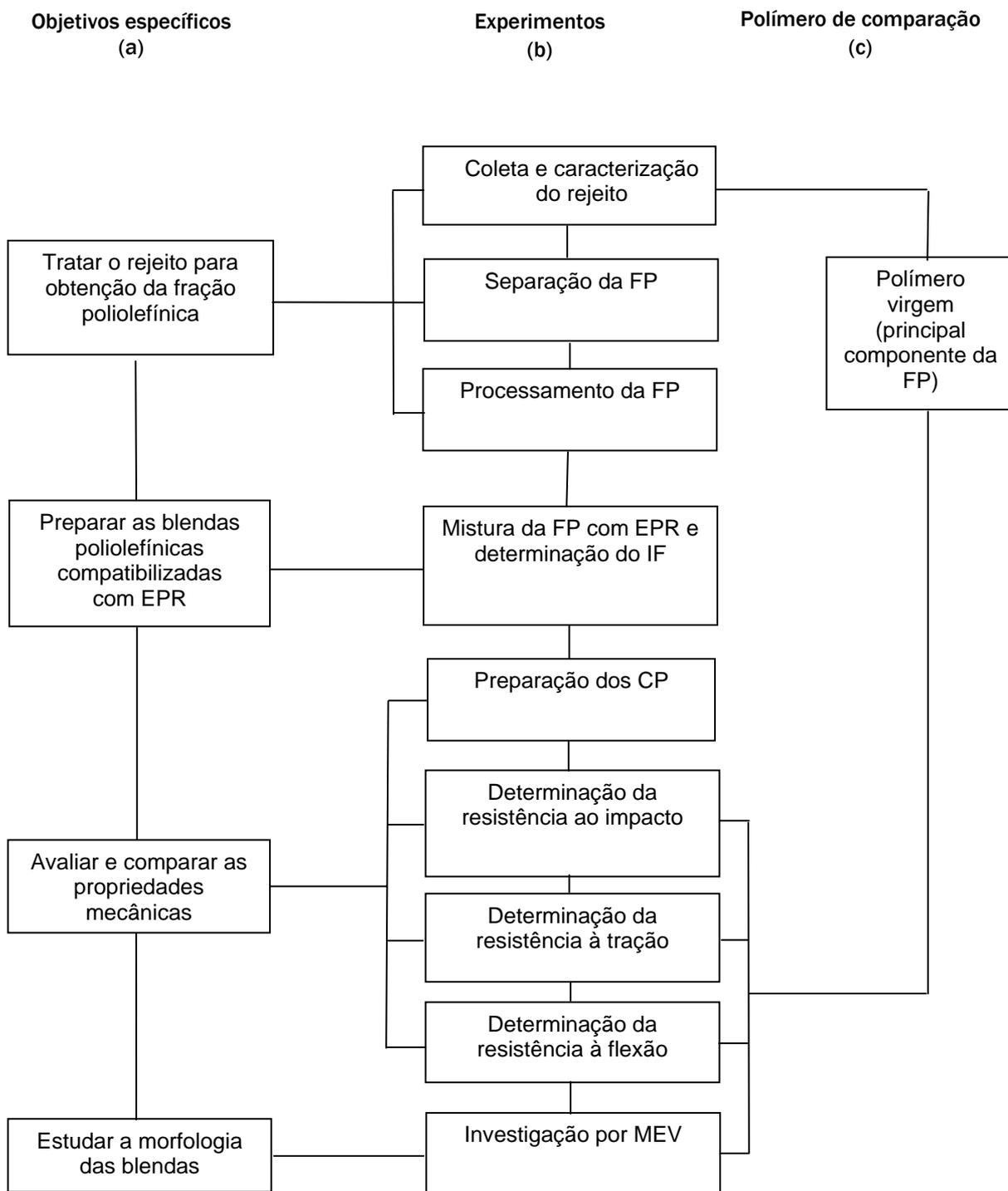


Figura 1.1 – Representação esquemática da metodologia

Após, realizou-se o quarto procedimento experimental onde se procedeu à mistura da FP com diferentes concentrações de EPR e a determinação do índice de fluidez de cada amostra.

A partir das misturas compatibilizadas e da definição do polímero virgem de comparação foram elaborados os corpos de prova (CP) para os ensaios mecânicos

de resistência ao impacto, resistência à tração e resistência à flexão (quinto procedimento experimental).

O sexto, o sétimo e o oitavo procedimentos experimentais foram realizados com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas de resistência ao impacto, resistência à tração e resistência à flexão, respectivamente, tanto das amostras sem compatibilizante e com diferentes concentrações de EPR, como do polímero virgem de comparação.

Por fim, no último procedimento experimental, procedeu-se a análise morfológica das blendas e do polímero de comparação através de MEV em amostras fraturadas criogenicamente.

1.4. Organização dos capítulos

No Capítulo 2 é apresentada uma descrição dos principais aspectos relacionados aos processos envolvidos na reciclagem mecânica de polímeros pós-consumo.

Já no Capítulo 3, é realizada a revisão bibliográfica onde as definições conceituais envolvidas com blendas imiscíveis e incompatíveis, bem como o modelo de compatibilização apresentado por Tang e Huang (1994) são abordados. Ainda, neste capítulo, também são apresentados aspectos relativos aos resultados obtidos por diversos autores quanto às propriedades mecânicas e morfológicas de blendas poliolefinicas com e sem a presença de compatibilizante.

Os Capítulos 4, 5, 6, 7 e 8 estão relacionados com os procedimentos experimentais. No Capítulo 4 são apresentados os procedimentos de coleta, análise e caracterização qualitativa e quantitativa do RT, bem como a seqüência de técnicas utilizadas no processo de obtenção e tratamento da FP.

Posteriormente, no Capítulo 5, é descrito o processo de preparação (mistura) da FP com e sem compatibilizante EPR em faixas de baixas e moderadas concentrações. Estas misturas foram submetidas à determinação do índice de fluidez. O Capítulo 6 apresenta o procedimento utilizado para a preparação dos corpos de prova.

Já no Capítulo 7 são apresentados os experimentos realizados com o objetivo de caracterizar mecanicamente essas blendas, bem como o polímero de comparação.

No Capítulo 8 é descrito o procedimento experimental para a análise morfológica por MEV das amostras e do polímero de comparação. Finalmente, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 9.

CAPÍTULO 2

RECICLAGEM MECÂNICA DE PLÁSTICOS MISTURADOS PÓS-CONSUMO

2.1. Considerações iniciais

O processo de triagem do RSU que ocorre nos CTs resulta na produção de rejeito, o qual é constituído por todas as classes de materiais (cerâmicos, vidros, metais, semi-condutores, polímeros e compósitos).

Para a obtenção da FP deste rejeito é necessário desenvolver uma metodologia adequada, a qual deve apresentar uma seqüência de técnicas que definem o processo de tratamento cujo objetivo final é o de preparar a FP para a mistura com o copolímero EPR. Portanto, torna-se necessário estudar as técnicas de identificação rápida de polímeros, bem como as técnicas de separação, moagem, lavagem, descontaminação, secagem e adensamento de termoplásticos.

Neste capítulo são definidos os principais aspectos relativos às técnicas de análise rápida dos principais polímeros encontrados nos RSU, suas vantagens e limitações. As duas principais técnicas utilizadas neste trabalho são aquelas relacionadas ao comportamento na combustão e ao comportamento densitário dos polímeros. Entretanto, aspectos mercadológicos e propriedades intrínsecas também são utilizados para identificação das resinas que constituem os produtos pós-consumo.

As técnicas de separação, moagem, lavagem, descontaminação, secagem e adensamento são apresentados quanto aos seus conceitos, vantagens e limitações tecnológicas, bem como é realizada uma abordagem dos principais aspectos relativos à aplicação das mesmas aos RSU.

2.2. Técnicas de identificação rápida de termoplásticos

Análises térmicas, em geral, e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), em particular, são amplamente usadas para caracterizar materiais poliméricos heterogêneos, tais como blendas poliméricas e compósitos (Richardson, 1994).

Espectroscopia no infravermelho (IR) também pode ser aplicada para a determinação da composição de copolímeros, de blendas e de aditivos e cargas presentes (Utracki, 1989; Camacho & Karlsson, 2001; Inada et al, 2001).

Entretanto a utilização de métodos de análises térmica e espectroscópica requer uma cuidadosa preparação das amostras, o que demanda considerável

intervalo de tempo. Ainda, em técnicas como DSC a quantidade de amostra a ser analisada é pequena, o que pode não ser representativa do material quando aplicada a uma mistura heterogênea. Isto implicaria em um elevado número de amostras para que a análise seja confiável.

Quando se depara com a necessidade em caracterizar os constituintes termoplásticos de RSU, deve-se levar em conta a grande diversidade de embalagens e artigos pós-consumo que deverão passar por análise de composição.

Mesmo após a aplicação de técnicas de separação e descontaminação a fração polimérica obtida tem grande probabilidade de apresentar muitos contaminantes, o que dificulta a aplicação de métodos de análises térmicas e espectroscópicas.

Portanto, Manrich et al (1997), Domsch (1999) e Braun (1999) desenvolveram trabalhos visando a aplicação de técnicas de análises rápidas para a identificação de polímeros.

Para o desenvolvimento de uma análise rápida de materiais plásticos contidos nos RSU, Braun (1999) descreve um procedimento com base no comportamento dos polímeros durante a combustão denominado de teste de chama (comportamento da chama, odor e comportamento na fusão) e em meios com densidades diferentes, denominado de teste de densidade, tanto para polímeros *comodities* quanto aos plásticos de engenharia.

O autor recomenda a sistemática desenvolvida por Domsch (1999) para avaliação do teste de chama. Entretanto há limites quanto à identificação dos polímeros por meio deste teste, pois os resultados podem ser modificados pela presença de cargas, plastificantes, estabilizantes e outros aditivos que estão quase sempre presentes nos produtos pós-consumo.

Outra limitação apontada por Braun (1999) está relacionada à distinção de polímeros de mesma família. O comportamento no teste de chama das resinas poliolefínicas é um exemplo típico desta limitação. É possível treinar o usuário desta técnica para identificar e distinguir entre o odor de PE e de PP, pois o comportamento na fusão e na chama é idêntico. Entretanto não é possível fazer o mesmo entre PEAD, PEBD e PEBDL, os quais não possuem distinção quanto ao comportamento neste tipo de teste.

O teste de densidade é um teste possível de ser aplicado aos polímeros devido ao fato de que a densidade de diferentes polímeros abrange uma faixa de

0,80 g/cm³ para algumas borrachas de silicone (Braun, 1999) até 2,30 g/cm³ para o politetrafluoretileno (PTFE) (Brandrup & Immergut, 1989).

A Tabela 2.1 abaixo apresenta a densidade das principais resinas termoplásticas encontradas no RSU. Por esta tabela verifica-se que, em relação à água, existem polímeros mais densos e menos densos. Polímeros como PP, PEBD e PEAD são menos densos que a água e flutuam neste meio. Polímeros como PS, PET e PVC são mais densos e, portanto afundam na água.

Tabela 2.1 – Densidade dos principais polímeros presentes no RSU (Adaptado de Brandrup & Immergut, 1989; Braun, 1999).

| Tipo de polímero | Densidade a 20°C (g/cm³) |
|-------------------------|--|
| PP | 0,850 – 0,943 |
| PEBD | 0,915 – 0,935 |
| PEAD | 0,940 – 0,970 |
| PS | 1,04 – 1,12 |
| PET | 1,335 – 1,420 |
| PVC | 1,391 – 1,431 |

Quando não se dispõe de aparatos mais exatos para a determinação da densidade como uma coluna de densidade, por exemplo, pode-se preparar as seguintes soluções (Braun, 1999), conforme a Tabela 2.2 abaixo.

Tabela 2.2 – Densidade de algumas soluções e comportamento densitário dos principais polímeros constituintes do RSU (Adaptado de Braun, 1999)

| Solução | Densidade a 20°C (g/cm³) | Polímeros que flutuam | Polímeros que afundam |
|--|--|-------------------------------|-------------------------------|
| Metanol | 0,79 | - | PP, PEAD, PEBD, PS, PET e PVC |
| Água | 1,0 | PP, PEBD e PEAD | PS, PET e PVC |
| Solução aquosa de cloreto de sódio (16g NaCl/100ml H ₂ O) | 1,12 | PP, PEBD, PEAD e PS | PET e PVC |
| Solução aquosa saturada de cloreto de magnésio | 1,34 | PP, PEBD, PEAD e PS | PET e PVC |
| Solução aquosa saturada de cloreto de zinco | 2,01 | PP, PEBD, PEBD, PS, PET e PVC | - |

Para a realização deste teste é necessário que as amostras estejam limpas de modo a não haver impurezas aderidas e nem possíveis bolhas de ar. Certamente, um dos fatores que limitam este método está relacionado aos produtos pós-consumo expandidos, como o poliestireno expandido (EPS).

Outros aspectos de conhecimento geral sobre os plásticos mais comuns auxiliam a reduzir o erro proveniente da identificação rápida através do teste de chama e do teste de densidade. Por exemplo, a aparência, as propriedades mecânicas identificáveis visualmente, os nichos de aplicação, os símbolos de reciclagem contidos nas embalagens e nos produtos em geral podem ser indicativos do tipo de resina que compõe o produto pós-consumo.

Manrich et al (1997) classificou as características acima:

- 1) por meio dos códigos de identificação;
- 2) por correlação produto-polímero;
- 3) pelo aspecto (transparente, translúcido, etc.) e
- 4) por meio do comportamento mecânico (rigidez e flexibilidade associadas ao som e esbranquiçamento na dobra, dureza, rasgo, etc.).

Sarantópoulos (2001) apresentou um estudo bastante abrangente quanto à correlação entre o tipo de produto embalado e a(s) principal(is) resina(s) constituinte(s) de embalagens produzidas no Brasil.

As informações, dos autores acima, foram reunidas neste trabalho de forma a tornar prático o procedimento de identificação rápida dos tipos de polímeros com base no comportamento no teste de chama e no teste de densidade, na identificação simbólica, nas características mecânicas, no aspecto visual e na correlação polímero-produto-nicho de mercado de embalagens. O procedimento é descrito no Anexo 1.

2.3. Técnicas para separação de termoplásticos

As técnicas para separação de materiais termoplásticos podem ser divididas em dois tipos: separação sólido/sólido por classificação e separação sólido/sólido por seleção, conforme esquema da Figura 2.1 abaixo (Michaeli & Bittner, 1996).

As técnicas de separação por classificação podem ser realizadas tanto por peneiramento quanto por fluxo. Os sistemas de peneiras podem ser do tipo peneiras fixas ou peneiras móveis e os sistemas em fluxo podem ser no sentido do fluxo ou em contra-fluxo.

Michaeli & Bittner (1996) enfatizam que estas técnicas podem ser utilizadas não somente para separar polímeros moídos na forma flexíveis (filmes em geral) de polímeros moídos e rígidos, como também podem ser usadas para separação de misturas de plásticos pós-consumo quando sua composição é constante. Este fato

limita o seu uso para RSU, pois estes resíduos, além de possuírem vários fatores que influenciam a composição, são de difícil caracterização quanto à composição.

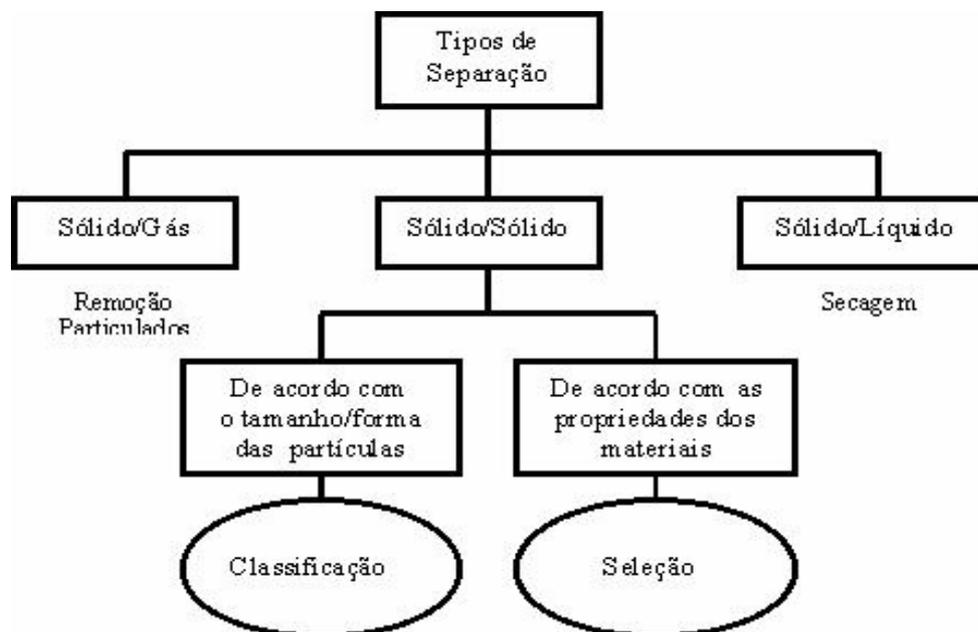


Figura 2.1 – Representação esquemática dos tipos de separação
(adaptado de Michaeli & Bittner, 1996)

As propriedades dos plásticos de interesse para aplicação das técnicas de separação por seleção são (Michaeli & Bittner, 1996):

- 1) densidade;
- 2) molhabilidade;
- 3) propriedades elétricas;
- 4) propriedades químicas;
- 5) propriedades físicas em geral.

A técnica de separação por seleção com base nas propriedades densitárias é a mais intensamente utilizada na reciclagem mecânica de RSU, devido a sua eficácia, facilidade de aplicação e baixo custo operacional (Ferrara & Meloy, 1999). A Tabela 2.1 apresenta a densidade dos principais polímeros encontrados no RSU.

Conforme Vezzoli et al (1993), Scott (1994), Schubert (1996), Ferrara e Meloy (1999) as técnicas de separação densitária utilizando apenas água são bastante eficientes para a separação de poliolefinas dos outros polímeros mais comuns, tais como PET, PVC e PS.

Durante o procedimento de limpeza dos termoplásticos pós-consumo misturados é possível a separação eficiente de PP, PEBD e PEAD (FP) do PS, PVC

e PET. Por outro lado, os pesquisadores Super et al (1993), de forma contraditória, indicam que os processos de separação densitária tanto da FP como a fração contendo PET, PS e PVC, não são comercialmente importantes devido a sua baixa eficiência e altos custos da limpeza superficial necessária.

Verifica-se que os pesquisadores que consideram eficiente a separação densitária do tipo afunda-flutua de RSU, o fazem com enfoque na melhoria das propriedades mecânicas que a FP apresenta em relação às propriedades da mistura total. Enquanto que, os pesquisadores que discordam da eficiência, enfocam os níveis de contaminação dos polímeros em cada fração.

Muitas embalagens possuem multicamadas com materiais como PET, PEAD e PP e não podem ser separadas por densidade. Por exemplo, dependendo da densidade aparente desenvolvida pelo material pode haver contaminação ou da FP pelo PET, ou da fração mais densa pelo PP e ou PEAD.

Shent et al (1999) salientam que as técnicas de separação baseadas nas propriedades elétricas, químicas e de molhabilidade, entretanto, não possuem aplicações industriais quanto aos polímeros pós-consumo, pois dependem de que as superfícies destes estejam livres de impurezas. Os custos de limpeza superficial dos polímeros e tratamento dos efluentes gerados geralmente são elevados.

2.4. Técnicas de moagem, limpeza, secagem e adensamento de termoplásticos pós-consumo

Entre os materiais poliméricos contidos nos RSU há uma variedade de tamanhos e formas que vai desde produtos e embalagens com poucos gramas até itens que podem pesar alguns quilos. Outros, como os materiais expandidos, apresentam volumes elevados. Entretanto, todos os processos de transformação de polímeros termoplásticos necessitam que as resinas estejam ou na forma de granulado ou na forma de pó.

Beyer e Herbold (1996) indicaram para os produtos pós-consumo rígidos nos quais as dimensões são elevadas o procedimento de redução de tamanho em duas etapas. Na primeira são utilizados moinhos quebradores, os quais podem ser do tipo moinho de martelo ou do tipo moinho de mandíbulas. Após a redução primária, os plásticos misturados podem ser reduzidos em moinhos de facas para o tamanho de partículas adequado aos sistemas de alimentação das extrusoras.

A técnica, acima descrita, é amplamente utilizada para misturas de plásticos de RSU em que há a predominância de produtos rígidos. Entretanto, quando há

grande quantidade de produtos flexíveis tipo filmes, somente o moinho de facas é utilizado antes do sistema de lavagem, descontaminação e secagem.

As técnicas de limpeza, descontaminação e secagem foram abordadas amplamente por Ehring (1992), Bisio e Xhantos (1994) e Brandrup et al (1996) quanto aos aspectos, aplicações, vantagens e limitações das diversas tecnologias existentes.

Tais tecnologias não serão aprofundadas neste trabalho. Entretanto, cabe salientar que, conforme os autores acima, as técnicas de limpeza e descontaminação mais utilizadas consistem no uso de tanques com agitadores e sistemas de retirada dos materiais poliméricos moídos através de esteiras transportadoras ou sistemas manuais.

O processo de adensamento de resíduos plásticos flexíveis é realizado através de equipamento denominado de adensador (ou aglutinador). Este tipo de equipamento é amplamente utilizado pelas indústrias de reciclagem mecânica, não só para adensar os materiais flexíveis, como também para o processo de secagem.

Os filmes devem ser adensados de forma a escoarem por gravidade nos sistemas de alimentação das extrusoras. Em geral, para que os resíduos plásticos sejam processados em extrusoras, eles têm que ser reduzidos para partículas na faixa de 4–20 mm de diâmetro (Beyer & Herbold, 1996) e a densidade aparente deve ser maior do que $0,20 \text{ g/cm}^3$ (Schubert, 1996).

2.5. Considerações finais

A reciclagem mecânica de RSU termoplásticos é realizada adequando-se uma determinada seqüência às características gerais das embalagens e dos artigos pós-consumo e às necessidades de processamento. Nesta seqüência podem ser incluídas as técnicas de separação, moagem, limpeza, descontaminação, secagem e adensamento.

A definição desta seqüência depende da composição inicial dos RSU, da relação entre produtos rígidos e flexíveis e do objetivo final a ser atingido.

Uma seqüência de técnicas utilizada em um processo de tratamento de rejeito termoplástico com objetivo final de obter e preparar a FP deve, necessariamente, ser desenvolvida com base nas etapas de análise da constituição da mistura polimérica, das características dos produtos pós-consumo e do método de preparação das misturas.

Quando os objetivos de preparação do material misturado indicarem que a separação densitária pode ser utilizada com sucesso, o processo de separação deve ser após a moagem. Caso contrário, outros processos de separação devem ser aplicados antes da redução de tamanho, isto é, o processo de separação deve ser realizado com o produto polimérico pós-consumo.

O adensamento deve ser realizado, principalmente quando a quantidade de produtos flexíveis for significativa o suficiente para impedir o escoamento nos sistemas de alimentação das extrusoras plastificadoras.

Braun (1999) apontou para o uso dos testes de chama e de densidade para estudo da composição de materiais poliméricos pós-consumo e identificação da FP, onde é possível distinguir PP dos PEs. As limitações destes métodos estão relacionadas aos aditivos que podem alterar o comportamento da resina frente aos testes e na dificuldade em diferenciar os PEs entre si.

Manrich et al (1997) adiciona aos testes de chama e de densidade outros meios para a identificação de resinas poliméricas quanto aos critérios relativos à correlação produto-polímero, aos códigos de identificação, ao aspecto apresentado pela embalagem e ao comportamento mecânico.

Quanto à correlação de embalagens com o produto, Sarantópoulos (2001) apresentou um estudo bastante abrangente do que é fabricado no Brasil.

A etapa de caracterização da composição polimérica fornece subsídios para a definição dos processos necessários à obtenção da FP do rejeito de CT. Ehrig (1992), Bisio & Xhantos (1994) e Brandrup et al (1996), apresentaram profundas discussões sobre estes processos envolvidos na reciclagem mecânica de RSU termoplásticos.

Vezzoli et al (1993), Scott (1994), Schubert (1996), Ferrara e Meloy (1999), indicaram a separação densitária afunda-flutua em meio aquoso como o processo de separação indicado para a obtenção da FP.

Entretanto, Super et al (1993) apontam tanto para os custos envolvendo a limpeza superficial dos polímeros (e o tratamento dos efluentes), bem como para a dificuldade em separar diferentes polímeros quando o projeto do produto envolver técnicas de transformação como extrusão de filmes multicamadas.

CAPÍTULO 3

BLENDAS POLIMÉRICAS

3.1. Considerações iniciais

Grande parte dos polímeros é imiscível entre si, pois a mistura destes materiais é geralmente desfavorecida termodinamicamente devido ao pequeno ganho de entropia, tanto menor quanto maiores forem as moléculas (Menges, 1996).

O fenômeno da delaminação ocorre devido à imiscibilidade entre os polímeros e pode ser observado visualmente (Scott, 1994).

As propriedades mecânicas das blendas imiscíveis e incompatíveis como o alongamento na ruptura e resistência ao impacto são as que apresentam níveis consideravelmente inferiores aos materiais virgens. (Breant, 1992; Scott, 1994).

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos envolvidos com o assunto blendas no enfoque de vários autores. Também é abordada a técnica da compatibilização de blendas imiscíveis e incompatíveis.

O uso de compatibilizantes com materiais reciclados é relativamente novo apesar de que na produção de ligas poliméricas a partir de material virgem seu uso seja generalizado. (Lemmens, 1996).

Tang e Huang (1994) descreveram um modelo sobre o comportamento interfacial de compatibilizantes não reativos em blendas imiscíveis. Neste modelo o efeito da concentração do compatibilizante na tensão interfacial entre as fases imiscíveis e no tamanho da fase dispersa são estudados.

Lemmens (1996) apontou para o fato de que o uso de compatibilizantes em misturas de plásticos pós-consumo permite evitar os custos elevados envolvendo as técnicas de separação, as quais nem sempre são eficientes, como foi visto no Capítulo 2. Desta forma, as blendas poliméricas ampliam o intervalo de aplicações dos materiais reciclados.

Rudin e Keung (1994) destacaram o fato de que a literatura científica sobre a compatibilidade mecânica dos PEs com o PP apresenta resultados e conclusões contraditórias.

3.2. Blendas imiscíveis e incompatíveis

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros ou copolímeros (Utracki, 1989).

Entretanto, o processo de formação de blenda implica num grau de dispersão mais elevado do que uma simples mistura (Rosato, 1993).

As propriedades de uma blenda são determinadas não apenas pelas características e composição dos polímeros escolhidos, mas também pela morfologia das fases obtidas (tamanho, forma e dispersão) e pelo grau de aderência entre as fases (Paul, 1978).

A miscibilidade de uma mistura de dois ou mais polímeros caracteriza-se pela ocorrência de solubilidade termodinâmica, além da homogeneidade entre as fases numa escala de 5-10 nm (; Xanthos,1988; Liu & Baker, 1992).

Dessa forma, podem-se classificar blendas poliméricas quanto a miscibilidade em blendas miscíveis e imiscíveis, onde duas condições termodinâmicas devem ser preenchidas para que um sistema binário seja miscível (Lemmens, 1996):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3.1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

onde ϕ_2 representa a fração volumétrica do segundo componente de um sistema binário.

ΔG_m , ΔH_m e ΔS_m correspondem à energia livre de Gibbs, à entalpia e à entropia de mistura, respectivamente. T é a temperatura do sistema.

Quanto à relação entre ΔG_m versus ϕ_2 , há três casos fundamentais para um sistema binário, os quais são representados no gráfico da Figura 3.1 abaixo.

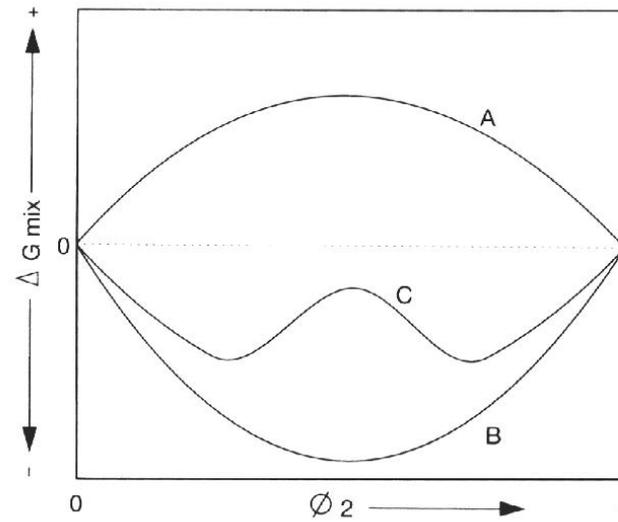


Figura 3.1 – Gráfico da Energia Livre da Mistura de dois polímeros:
 (A) imiscíveis, (B) miscíveis e (C) parcialmente miscíveis
 (Adaptado de Lemmens, 1996)

Caso A : Blenda imiscível

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m > 0 \quad (3.3)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} < 0 \quad (3.4)$$

Caso B : Blenda miscível

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3.1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

Caso C : Blenda parcialmente miscível

1) imiscível no intervalo ($0,3 \leq \phi_2 \leq 0,8$)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3.1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} < 0 \quad (3.4)$$

2) miscível no intervalo ($\phi_2 \leq 0,3$; $\phi_2 \geq 0,8$)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3.1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (3.4)$$

Ainda, quanto à temperatura de transição de blendas, observa-se que blendas miscíveis apresentam uma única temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto que aquelas imiscíveis exibem uma T_g para cada componente do sistema (Utracki, 1989; Liu & Baker, 1992).

Para definir a interação entre polímeros em escala molecular, o termo compatibilidade tem sido usado na literatura técnica. Compatibilidade não é sinônimo de miscibilidade.

Segundo Paul e Newman (1978), quando os componentes de uma blenda resistem à segregação grosseira de fases e/ou apresentam propriedades desejáveis, principalmente as mecânicas, são freqüentemente ditos que possuem algum grau de compatibilidade. Entretanto estas blendas não são miscíveis do ponto de vista termodinâmico.

Xanthos (1988) amplia o conceito quando diz que blendas compatíveis são blendas imiscíveis as quais apresentam baixa tensão interfacial e forte adesão entre as fases, resultando em uma fase finamente dispersa na matriz e resistência à segregação grosseira.

Tais blendas apresentam propriedades físicas e mecânicas satisfatórias de forma a representarem a maioria das blendas comerciais, também denominadas de ligas poliméricas. Portanto, ligas poliméricas são blendas tecnologicamente compatibilizadas por um agente redutor da tensão superficial e/ou modificador da morfologia (Utracki, 1989).

Liu & Baker (1992) definiram compatibilidade como uma medida da imiscibilidade de blendas poliméricas de acordo com a escala e os critérios

escolhidos. Então o termo compatibilidade de uma blenda polimérica pode ser definido em termos relativos das dimensões das fases separadas.

Com base nisso, Kaplan (1976) definiu compatibilidade de forma relativa através de um número denominado de compatibilidade relativa (N_c):

$$N_c = \frac{\text{Tamanho da Janela Experimental}}{\text{Tamanho Médio da Fase Dispersa}} \quad (3.5)$$

O tamanho da janela experimental pode ser tomado como a escala de resolução de uma técnica instrumental. O tamanho médio da fase dispersa é a dimensão média da fase dispersa em uma matriz da blenda polimérica.

Então:

quando $N_c \rightarrow \infty$, o sistema é compatível;

quando $N_c \rightarrow 1$, o sistema é semicompatível;

quando $N_c \rightarrow 0$, o sistema é incompatível.

A Figura 3.2 é uma representação esquemática de um sistema de duas fases ilustrando a definição de sistemas compatível, incompatível e semicompatível pelo uso de análise termomecânica (DMA).

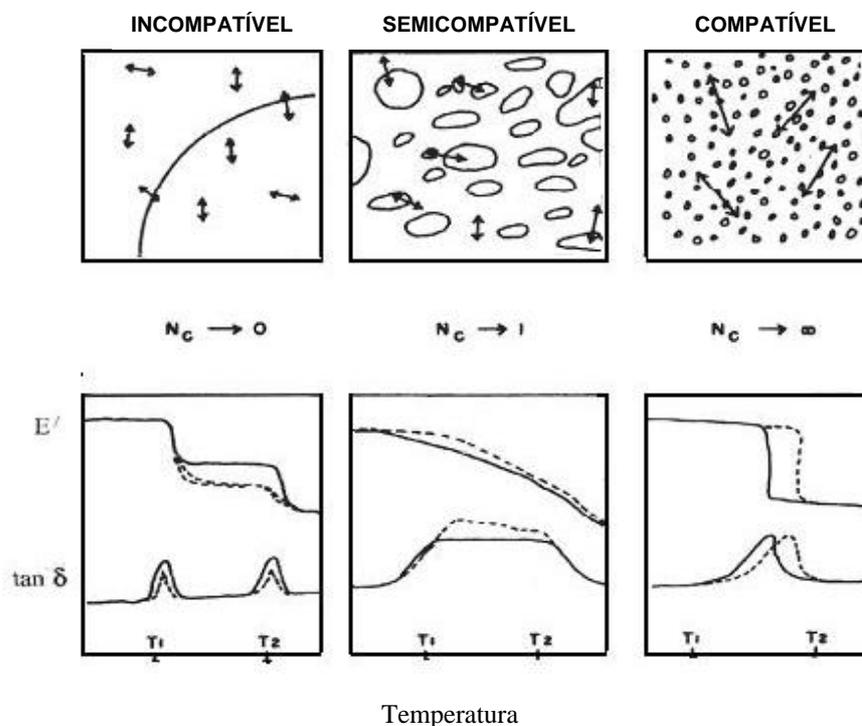


Figura 3.2 – Diagramas esquemáticos de micrografias de um sistema polimérico de duas fases e de seus correspondentes espectros de DMA (Adaptado de Kaplan, 1976).

De acordo com Andrade (2001), o termo compatibilidade também tem sido empregado para “designar a melhoria de uma determinada propriedade de uma mistura polimérica em relação ao componente em maior proporção”. Isto é, a referência sobre a compatibilidade deve ser expressa em relação à determinada propriedade, como pode ser visto no trabalho de Deaning e Sanzone (1978) sobre a compatibilidade de blendas de PP e PE de alta e baixa densidade.

De acordo com Liu e Baker (1992) há diversos métodos de compatibilização de blendas imiscíveis, incluindo compatibilização pela introdução de copolímeros blocados, enxertados e randômicos (não reativa); através da utilização de interações específicas que não produzam ligações químicas; a adição de agentes de acoplamento de baixa massa molecular e de compatibilização reativa, entre outras. Neste trabalho foi empregado o método de compatibilização não reativa com copolímero randômico EPR.

Há muitos estudos relacionados ao uso de compatibilizantes em sistemas de blendas imiscíveis (Xanthos et al, 1990; Gróf, 1992; Gleinser, 1994; Kalfoglou et al, 1995; Feng, 1998; Papadopoulou & Kalfoglou, 2000).

3.3. O uso de compatibilizantes na reciclagem de plásticos misturados

Quando os plásticos pós-consumo são reciclados mecanicamente através do processamento direto de resíduos misturados em um produto final, via moldagem em um só passo, podem produzir uma estrutura de superfície fibrosa e com rugosidade elevada, onde partículas de diferentes polímeros são visíveis e levemente fundidas e a estrutura interna se apresenta porosa (Scott, 1994).

Neste caso, há apenas uma pequena interação entre as interfaces dos muitos componentes da mistura. As propriedades mecânicas desenvolvidas não são significativas.

A verificação da incompatibilidade técnica ocorre por observação visual da delaminação, o fenômeno mais evidente, e pela degeneração das características mecânicas. O alongamento na ruptura e as propriedades medidas nos testes de impacto são apontadas por Breant (1992) como as mais difíceis de serem melhoradas.

Há dois caminhos que podem ser desenvolvidos para que a reciclagem mecânica de RSU termoplásticos apresente materiais reciclados com melhores propriedades mecânicas: aplicar processos de separação de polímeros e/ou utilizar substâncias compatibilizantes.

No item 2.3, as técnicas de separação de termoplásticos já foram discutidas.

Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos com o processo de compatibilização, procedeu-se o estudo teórico sobre o comportamento interfacial dos compatibilizantes e o comportamento da fase dispersa quanto ao seu tamanho em sistemas binários de blendas imiscíveis compatibilizadas.

3.4. Comportamento interfacial dos compatibilizantes em blendas imiscíveis

3.4.1 Efeito da concentração na tensão interfacial entre as fases

Para sistemas binários de blendas imiscíveis, a energia livre de Gibbs da mistura ΔG_m é dada pela seguinte equação (Tang & Huang, 1994):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m + S \cdot \gamma \quad (3.6)$$

onde

S é a área interfacial e

γ é a tensão interfacial.

Considerando que, para a mistura de polímeros com massas moleculares elevadas, o valor de $\Delta S_m \approx 0$ (Privalko, 1995) e que, para blendas incompatíveis, o valor de ΔH_m também é muito pequeno (Tang & Huang, 1994), tem-se que a equação (3.6) fica resumida à:

$$\Delta G_m = S \cdot \gamma \quad (3.7)$$

Com a adição de um compatibilizante, o valor de γ decresce. Se a mudança na tensão interfacial com a concentração do compatibilizante é diretamente proporcional a diferença de tensão interfacial $(\gamma - \gamma_s)$, onde a tensão interfacial é γ quando a concentração do compatibilizante é C , e é γ_s quando a concentração do compatibilizante atingir a saturação (a concentração do compatibilizante é baseada na fase dispersa), então:

$$-\frac{d\gamma}{dC} = K(\gamma - \gamma_s) \quad (3.8)$$

onde K é a constante de velocidade para a mudança na tensão interfacial com a concentração do compatibilizante. Considerando a condição limite quando $C = 0$, então $\gamma = \gamma_0$. Integrando a equação acima resulta:

$$\gamma = (\gamma_0 - \gamma_s)e^{-KC} + \gamma_s \quad (3.9)$$

A Figura 3.3 abaixo mostra a curva obtida usando a equação acima.

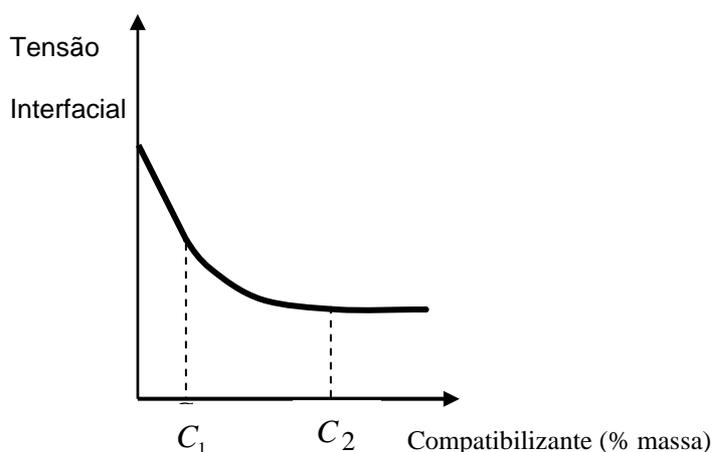


Figura 3.3 - Curva $\gamma \times C$

Tang e Huang (1994) propuseram que a atuação do compatibilizante ocorre em três estágios, com o aumento da concentração.

Estágio I. Linear γ versus C (C : entre 0 e C_1)

Neste estágio, todas as moléculas do compatibilizante existem na região interfacial entre a fase dispersa e a matriz. As moléculas do compatibilizante não formam micelas e não se dispersão no interior das fases.

Estágio II. Não linear γ versus C (C : entre C_1 e C_2)

Com a adição de mais compatibilizante, quando copolímeros do tipo em blocos e enxertados são usados, somente uma parte do compatibilizante penetra na área interfacial da blenda para completar a compatibilização, o restante formam micelas. Para polímeros funcionalizados e copolímeros randômicos, cada molécula compatibilizante ocupa uma área interfacial cada vez mais reduzida com mais adição de compatibilizante.

Estágio III. Constante γ versus C (C : $C > C_2$)

Quando a concentração do compatibilizante for maior do que C_2 , o aumento na concentração, com base no estágio II, implica que todo o excesso de compatibilizante é incorporado às micelas ou são incorporados às fases. Esta parte do compatibilizante não contribui para a compatibilização da blenda.

Anastasiadis et al (1989) estudaram o efeito da concentração do compatibilizante poli(estireno-*b*-1,2-butadieno) em uma blenda de PS e poli(1,2-butadieno). Os resultados verificados concordam com o modelo apresentado por Tang e Huang (1994), conforme pode ser visto na Figura 3.4 abaixo.

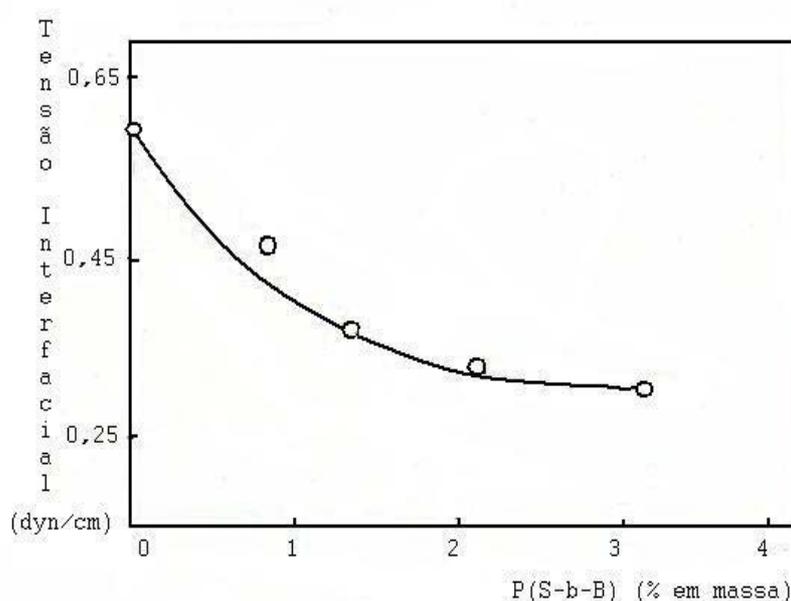


Figura 3.4 – Efeito da concentração do poli(estireno-*b*-1,2-butadieno) na tensão interfacial do poliestireno/poli(1,2-butadieno): ● dados experimentais, — curva teórica (Equação 3.9) (Adaptado de Tang & Huang, 1994)

3.4.2 Efeito da concentração no tamanho das fases dispersas

Tang e Huang (1994) também propuseram que o raio médio das partículas da fase dispersa em uma blenda pode ser previsto pela equação

$$R = (R_0 - R_s)e^{-KC} + R_s \quad (3.10)$$

onde R_0 e R_s correspondem aos raios médios das partículas na fase dispersa quando a concentração do compatibilizante é zero e na saturação, respectivamente.

Os autores acima mediram o raio médio R da fase dispersa PEAD na blenda PP/PEAD 75/25 compatibilizada com copolímero EPR. O resultado é apresentado na Figura 3.6 abaixo:

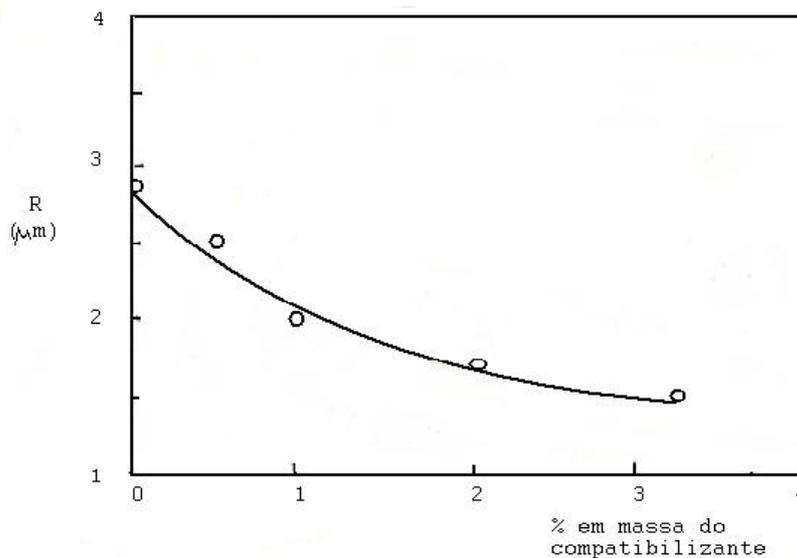


Figura 3.5 – Efeito da concentração do copolímero EPR no raio médio da fase dispersa PEAD na blenda PP/PEAD 75/25:

● dados experimentais, — curva obtida pela solução da equação 3.10.

(Adaptado de Tang & Huang, 1994)

A solução da equação 3.10 aplicada para o caso acima é descrita por:

$$R = 1,84e^{-0,02341C} + 1,00 \quad (3.11)$$

O compatibilizante EPR não só aumentou o grau de dispersão do PEAD (Figura 3.5) como também melhorou a sua distribuição, conforme pode ser verificado nos gráficos de distribuição dos raios médios sem compatibilizante e com 60% em massa de EPR (Figura 3.6, a e b).

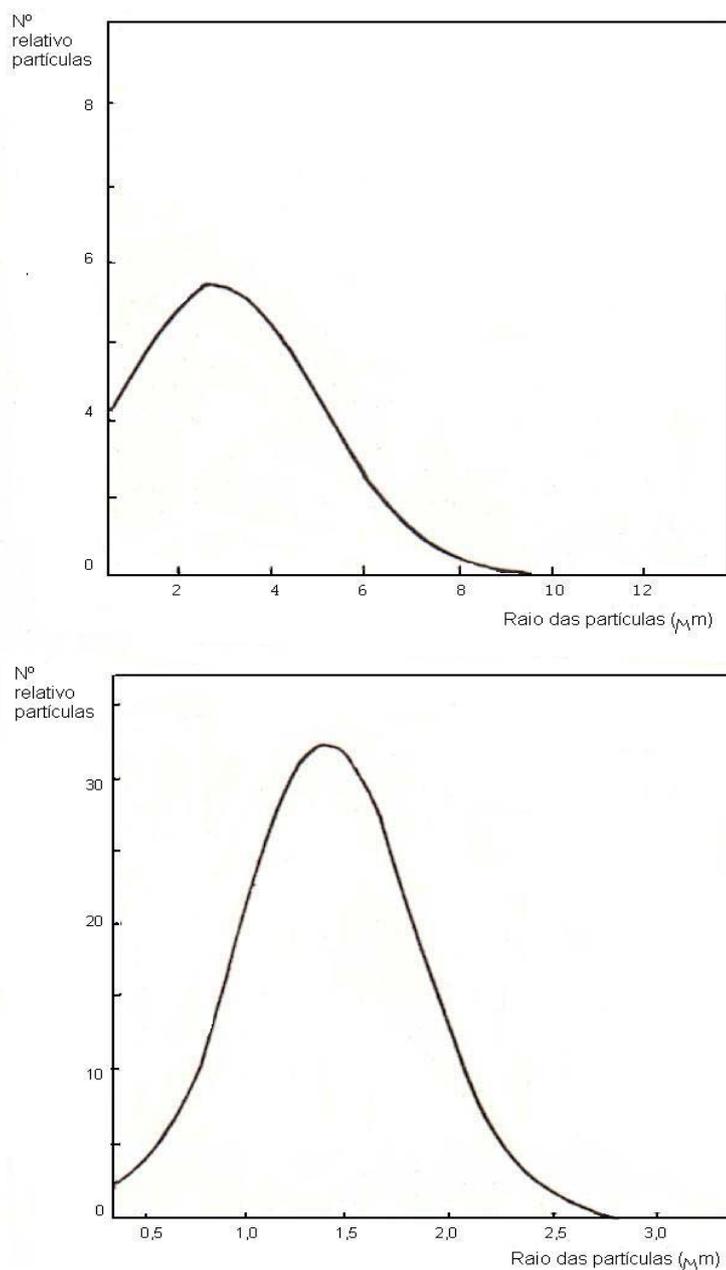


Figura 3.6 – Efeito da concentração do copolímero EPR na distribuição do raio médio da fase dispersa PEAD na blenda PP/PEAD 75/25: (a) 0, (b) 60% massa (Adaptado de Tang & Huang, 1994)

Tang e Huang (1994) concluíram que a área interfacial ocupada por cada molécula do compatibilizante não é constante; portanto o estado molecular do compatibilizante muda com a variação da sua concentração na blenda.

Paul e Newman (1978) presumiram que a área interfacial a ocupada por cada molécula de compatibilizante é dada por:

$$a = \frac{3\phi_d \bar{M}}{RNW} \quad (3.12)$$

onde N é o número de Avogadro, \bar{M} é a massa molecular média numérica do compatibilizante, R é o raio médio da fase dispersa, ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa e W é a massa de compatibilizante requerida por unidade de volume da blenda.

Quando ϕ_d e \bar{M} são mantidos constantes, a depende somente da relação $R \times W$. De acordo com a equação 3.12, se R decresce com um aumento na fração mássica de compatibilizante (W), a pode ou aumentar, ou diminuir ou não alterar. Isto é, tudo depende do estado molecular do compatibilizante na blenda.

Em seu trabalho com as blendas PP/PA (10/90 e 90/10) e PE/PA (10/90 e 90/10) compatibilizada com PP-anidrido maleico, Tang e Huang (1994) verificaram que a área ocupada pelas moléculas de compatibilizantes decresce com o aumento na concentração do mesmo.

O decréscimo de área com o aumento da concentração do compatibilizante implica em mudanças no estado das moléculas compatibilizantes nas blendas. Tang e Huang (1994) inferiram que há dois mecanismos diferentes para a mudança do estado das moléculas compatibilizantes.

Quando o compatibilizante for um copolímero bloqueado (A/B) ou enxertado (A/B), eles aparecem na área interfacial da blenda A/B e quando há formação de micelas, na fase A ou B.

A concentração efetiva do compatibilizante é menor do que a quantidade adicionada. Uma maior quantidade adicionada somente leva para sua menor efetividade na participação como compatibilizante.

Entretanto, no caso de copolímeros funcionalizados ou copolímeros randômicos, eles não tendem a formar micelas; então mais moléculas compatibilizantes estão na área interfacial com uma pequena quantidade distribuída nas fases A ou B.

Dessa forma, os pesquisadores concluíram que a área ocupada por cada molécula compatibilizante não é constante; portanto o estado molecular dos compatibilizantes muda com a concentração do compatibilizante na blenda polimérica.

Em baixas concentrações do compatibilizante, cada molécula ocupa mais área interfacial do que quando em altas concentrações, onde as moléculas se arranjam entre si compactadamente, de forma a ocupar uma área interfacial muito menor por molécula de compatibilizante (Figura. 3.7).

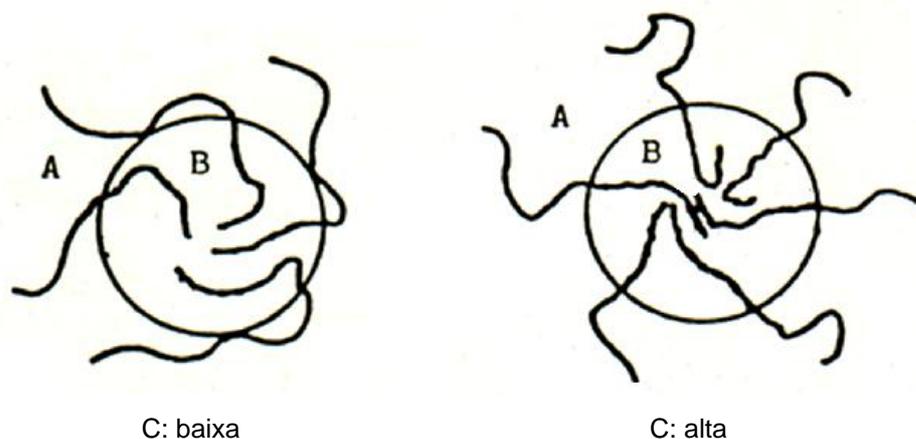


Figura 3.7 – Efeito da concentração (C) do compatibilizante no seu estado molecular interfacial:  compatibilizante, A matriz, B fase dispersa (Adaptado de Tang & Huang, 1994)

3.5. Blendas poliolefínicas

3.5.1. Blendas poliolefínicas não compatibilizadas e suas propriedades mecânicas

A compatibilidade mecânica do PP do PE é um assunto no qual os resultados e as conclusões apresentadas na literatura científica são contraditórios (Rudin & Keung, 1994).

Uma razão para a complexidade desta matéria é o amplo espectro de propriedades exibidas pelos materiais que normalmente são referidos como PP ou PE. Há um grande número de possibilidade para os fabricantes de resina em modificar suas propriedades e, portanto de ampliar seu intervalo potencial de aplicações (Lemstra & Kirschbaum, 1985). Estas técnicas envolvem

- incorporação de co-monômeros,
- ramificações,
- distribuição das massas moleculares,
- grau de taticidade (para o PP),
- orientação molecular através de deformação e

- aditivos.

As possibilidades de produção especializadas de graus de PE e PP foram ampliadas pelo rápido desenvolvimento de novos catalisadores de polimerização (Vogl,1998).

A invenção de catalisadores de coordenação para a produção de α -olefinas estereoregulares levou para uma rápida comercialização de PP isotático nos anos 50 e 60. O uso do novo material foi, entretanto limitado pela fragilidade a baixas temperaturas. Os cientistas em polímeros sugeriram que isto poderia ser resolvido pela mistura com PE.

Entre 1962 e 1969, 34 patentes foram desenvolvidas com este objetivo (Noel & Carley, 1975). A performance de tais blendas foi, entretanto limitada.

Hoje o método mais comum de melhorar a tenacidade a baixas temperaturas do PP é pela adição do copolímero elastomérico randômico etileno propileno (EPR) que forma uma fase borrachosa separada (Tselios et al,1998).

A formação da blenda pode ser pela incorporada do copolímero durante o processo de polimerização ou por mistura física subsequente à polimerização. Formulações de PP modificado com elastômero podem também incluir o PE (Ha & Kim,1989).

As características básicas de uma blenda imiscível tais como os pontos de fusão separados e as respectivas Tg foram identificados para blendas de PP/PEAD por Zakin et al (1966). Entretanto, dependendo das condições de misturas, ocorre algum grau de interpenetração, (Kryszewski et al,1973).

O tamanho dos domínios para cada fase em uma blenda 50/50 precipitada de uma solução ou fundido e cristalizado foram encontradas estar no intervalo de 0,1 –1 μ m quando a blenda foi estudada por Wignall et al (1982).

De acordo com Lohse (1986), para blendas de PP e de copolímeros randômico EPR, um conteúdo de 8% de etileno no copolímero foi suficiente para que ocorresse separação de fase líquido/líquido.

Hill et al (1998) observaram total solubilidade para 1% de PP em HDPE ou 0,5% de PEAD em PP, mesmo após 20 minutos em que foram mantidos fundidos a 170°C. Longos tempos de estocagem e altas temperaturas diminuíram o nível de solubilidade.

Comportamento similar também foi observado para blendas de PP e PEBDL (Hill et al, 1994). Stachurski et al (1996), estudaram o crescimento da fase dispersa em uma blenda fundida com 80% de PP e 20% de PEBDL. O crescimento foi

atribuído à difusão do PEBDL presente na matriz rica em PP para a fase de PEBDL. O processo foi mais rápido em temperaturas mais elevadas devido ao aumento da difusibilidade. A difusibilidade também depende da massa molecular, a qual implica que espécies com massas moleculares maiores ficam mais tempo na fase rica em PP.

Diversos pesquisadores, ao estudarem a adição de 5-20% de PEAD ao PP homopolímero, verificaram efeito sinérgico positivo considerando o módulo de tração (Noel & Carley, 1975; Deanin & Sansone, 1978; Lovinger & Williams, 1980; Teh et al, 1985) e na resistência ao escoamento (Teh et al, 1994).

Gupta et al (1982) também reportaram um aumento no módulo de tração quando PEAD foi adicionado ao PP reforçado com fibra de vidro.

O aumento no módulo de tração quando PEAD é adicionado ao PP pode ser atribuído ao fato de que o PEAD aumenta a cristalização do PP por atuar como um agente de nucleação, como foi mostrado por Lovinger e Williams (1980). Ao contrário, Wignall et al, (1982) encontraram que a nucleação do PP e o crescimento do esferulito não foram virtualmente afetados pela presença de PEAD. A contradição pode ser atribuída provavelmente às diferenças em procedimentos experimentais de mistura.

Bartczak et al (1986) estudaram a cristalização isotérmica de uma blenda com 80% de PP e 20% de PEAD, na presença de dois agentes de nucleação, benzoato de sódio e sulfato de magnésio. O efeito sinérgico entre os agentes de nucleação e o PEAD na habilidade em nuclear PP foi observado. Isto foi explicado pela habilidade do núcleo primário em difundir entre as fases.

A maneira na qual a resistência ao impacto é afetada pela adição de PEAD ao PP é dependente da razão entre as resistências ao impacto dos materiais puros. Isto é, a resistência ao impacto de uma blenda PP/PEAD pode ser maior do que a do PP puro, quando este for constituído por um grau de PP com resistência ao impacto muito baixa. (Blom et al, 1995).

Entretanto, Galeski et al (1984) verificaram que, ao contrário, os valores destas propriedades mecânicas apresentaram uma sinergia negativa, isto é, os valores obtidos para blendas de PP/PEAD caíram abaixo da linha de conexão entre os valores do PP puro e do PEAD puro.

Outro fator importante a ser analisado quanto às propriedades mecânicas é o de que a taxa de compatibilidade mecânica dos graus de PEAD e de PP é,

também, altamente dependente de como os corpos de prova são preparados e de quais são os métodos utilizados para a obtenção das medidas.

Em um estudo de Blom et al (1995), a adição de até 25% de PEAD apresentou uma pequena redução quanto ao módulo de elasticidade, à resistência ao impacto, à resistência no escoamento e à tensão de ruptura quando os testes foram realizados com corpos de prova e método padronizados.

Em contraste, quando foram realizados testes de resistência à perfuração em parede espessa de uma peça moldada por injeção e produzida a partir da mesma blenda, houve uma queda de 75% na carga necessária para ocorrer falha, a um nível de somente 10% de PEAD.

A compatibilidade entre os componentes em blendas de PP/PEAD, onde o PEAD é o principal constituinte, é um importante campo de estudo relacionado com a reciclagem de embalagens, pois os frascos de PEAD na maioria das vezes têm tampas e rótulos feitos de PP. Diversos pesquisadores têm reportado a redução de 50-60% na resistência ao impacto Izod ou Charpy com níveis de PP em torno de 20% (Bartlett et al, 1982; Hope et al, 1994 e Blom et al, 1996).

Por outro lado, entretanto Orrot e Malloy (1994) relataram que praticamente não houve alterações na resistência ao impacto e a tração quando uma quantidade de PP de até 16% foi adicionada no grau de frasco de PEAD.

A designação PEAD não é usada exclusivamente para homopolímeros lineares, mas para todas as resinas de PE com a densidade acima de $0,94 \text{ g/cm}^3$. Muitos graus de PEAD têm um considerável grau de ramificações de cadeia curta, entretanto menos do que os graus de PEBDL (Coutinho et al, 2003). Isto pode parcialmente explicar porque os estudos da compatibilidade de PP/PEAD são contraditórios.

Por exemplo, o módulo de elasticidade do PEAD usado no estudo por Orroth e Malloy (1994) é bastante baixo (700 MPa), o que corresponde aos graus de PEs usados para frascos macios, facilmente compressíveis. Tais graus de PEs são produzidos por incorporação de comonômeros α -olefinas que resultam em ramificações de cadeia curta e isto pode aumentar a compatibilidade da blenda PP/PE.

Outro exemplo de boa compatibilidade com PP para um grau de PEAD macio foi relatado por Schurmann et al (1996). Neste caso, a densidade da resina foi de $0,943 \text{ g/cm}^3$, isto é, muito próxima ao limite inferior para a designação de PEAD ($0,940 \text{ g/cm}^3$). Uma substancial melhora da resistência ao impacto foi observada,

com um máximo a 60% de PEAD. Também foi observado um aumento do módulo de elasticidade no intervalo de composição entre 5-20% de PEAD.

Kukaleva et al (2003) analisaram diversos trabalhos sobre a miscibilidade da blenda PEAD/PEBD na fase amorfa solidificada e identificaram que os resultados contraditórios se devem ao fato de que a miscibilidade deste sistema é fortemente dependente das características das ramificações e das concentrações destas.

Entretanto, Cho et al (1998) evidenciaram que apesar do fato de não haver co-cristalização em blendas de PEAD/PEBD e PEBDL/PEBD, estas blendas são amplamente utilizadas, principalmente, em extrusão de filmes tubulares e de chapas, devido a miscibilidade na fase amorfa de ambas.

Prasad (1998) em seu trabalho confirmou a separação grosseira da fase cristalina de blendas de PEBDL/PEBD.

Cho et al (1998) também identificaram a miscibilidade tanto da fase amorfa quanto da fase cristalina da blenda PEAD/PEBDL.

Tai et al (2000) estudaram o comportamento na tração de blendas PP/PEAD e de PP/PEBD, ambas 80/20 e comparou os resultados com os polímeros constituintes puros. As curvas tensão-deformação são mostradas abaixo na Figura 3.8.

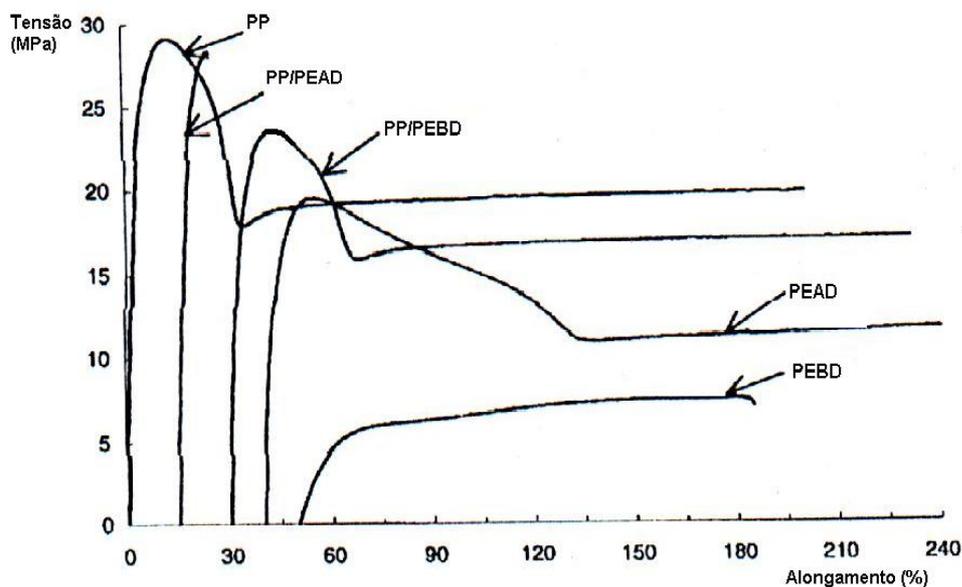


Figura 3.8 – Curvas tensão-deformação (Adaptado de Tai et al, 2000)

Como podem ser verificadas as curvas tensão-deformação do PP, PEAD e PP/PEBD são típicas de materiais poliméricos dúcteis, onde ocorreu um máximo nas curvas correspondendo ao início do pescoço (escoamento). Segue com uma

queda na carga necessária e subsequente nivelamento da curva, a qual corresponde à região de propagação do pescoço.

Pela Figura 3.8 pode ser verificado que a região de propagação é significativamente extensa para PP, PEAD e PP/PEBD. Estes materiais foram tracionados até 200% sem fratura, conforme pode ser visto na Figura 3.9.

A curva tensão-deformação para o PEBD apresentou fratura com deformação em torno de 150%, enquanto que a blenda PP/PEAD desenvolveu um comportamento mais próximo de material frágil.

Pela análise das regiões fraturadas dos corpos de provas tracionados (Figura 3.9) pode-se verificar que o PEBD apresentou uma região com formação de pescoço, entretanto sua propagação não foi significativa e a amostra de PP/PEAD apresentou fratura tipicamente frágil.

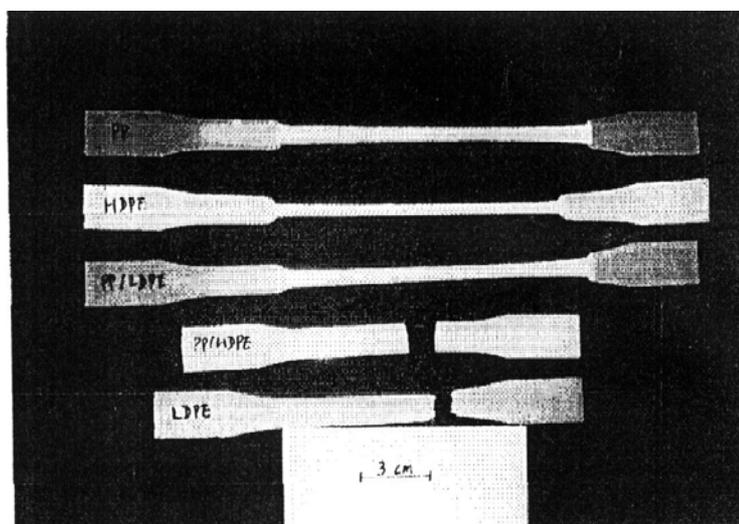


Figura 3.9 – Corpos de prova tracionados (Adaptado de Tai et al, 2000).

Através da inclinação das curvas da Figura 3.8, os autores calcularam o módulo de elasticidade para os materiais estudados. A Tabela 3.1 apresenta os referidos módulos.

Pode-se verificar que 20% de PEBD quando adicionado ao PP implica em redução mais significativa do que a adição de 20% de PEAD.

Tabela 3.1 – Módulos de Elasticidade (Adaptado de Tai et al, 2000).

| Amostras | Módulo de Elasticidade (MPa) |
|---------------|------------------------------|
| PP | 1776 |
| PP/PEAD 80/20 | 1728 |
| PP/PEBD 80/20 | 1353 |
| PEAD | 1490 |
| PEBD | 144 |

3.5.2. Blendas poliolefínicas compatibilizadas e suas propriedades mecânicas

Conforme analisado nos itens 3.3 e 3.4, o caminho para aumentar a adesão interfacial e atingir uma fina dispersão entre as fases de blendas poliméricas incompatíveis é a adição de um composto que tenha afinidade com ambas as fases.

Tais compostos são denominados de compatibilizantes (Paul et al, 1972) ou de dispersante de fase sólida (Scott et al, 1985). Os compatibilizantes são utilizados em ligas de polímeros incompatíveis e em camada de adesivos em filmes e chapas co-extrudadas.

A maior parte dos compatibilizantes, os quais são utilizados na reciclagem de termoplásticos, é aplicada nas blendas ricas em PE e/ou PP.

Estes compostos são usualmente polímeros mais ou menos elastoméricos tais como EPDM, EPR, SBS, SEBS ou EVA (Bartlett et al, 1982; Hope et al, 1994; Blom et al, 1995 e Obieglo & Romer, 1996).

As blendas obtidas com a adição de elastômeros olefínicos a polímeros termoplásticos tais como PP e PE são denominadas de termoplásticos olefínicos (TPOs). Dentre os elastômeros olefínicos mais utilizados estão as borrachas EPR e EPDM.

Os TPOs são uma classe de materiais que geralmente atuam de forma a mudar as propriedades da mistura de duro e frágil para macio e resistente (Moore, 1996; Domingues, 2003).

Estas alterações ocorrem através de mecanismos como a redução na cristalinidade média da blenda, a redução da tensão interfacial ou mesmo pela formação de fase emborrachada separada que pode absorver deformações e a energia do impacto (Tall et al, 2000).

Isto é freqüentemente considerado como um benefício porque a resistência ao impacto é uma propriedade mecânica que decresce muito quando há mistura de polímeros incompatíveis.

Esta observação de que um aditivo elastomérico melhora a resistência na fratura de uma blenda incompatível não é uma prova isolada de que o aditivo é um verdadeiro compatibilizante, isto é, um agente de superfície ativa.

O mesmo efeito é observado freqüentemente quando um aditivo elastomérico é adicionado em um polímero sozinho.

Bartlett et al (1982) estudaram o efeito do EPR como compatibilizante de blendas de PP/PEAD, cujos corpos de prova foram preparados por extrusão e injeção. A adição de 20% de EPR causou uma redução na resistência à tração e no módulo de elasticidade, acompanhado de um substancial aumento no alongamento na ruptura, não rompendo com 200% de deformação.

Os autores, ainda, investigaram o efeito da concentração de até 30% de EPR na resistência a tração e no módulo de elasticidade de uma blenda de PP/PEAD 50/50, onde em todas as concentrações, o alongamento no rompimento foi maior do que 200%.

Quanto à resistência ao impacto Izod, Bartlett et al (1982) verificaram que blendas contendo 10% ou mais de EPR não romperam.

Em blendas preparadas em misturador do tipo Brabender e com corpos de prova obtidos por compressão, os autores realizaram ensaios de resistência ao impacto onde 5% de EPR foi adicionado em diferentes composições de PP/PEAD.

A adição de pequenas quantidades de EPR produziu um expressivo aumento na resistência ao impacto, isto é, blendas produzidas com diferentes composições de PP/PEAD podem ser significativamente melhoradas com pequenas quantidades de compatibilizante EPR.

O estireno/butadieno em bloco adicionado em blenda poliolefina/poliestireno pode ter alguma das características de agentes de superfície ativa, (Fayt et al, 1982). É freqüente o caso, entretanto, em que sua ação tem como objetivo principal a matriz de uma ou mais das fases individuais da blenda do que as interfaces.

Para Tall et al (1998) a palavra “agente modificador” é mais correta para tais aditivos. Isto, entretanto não exclui um modificador de ter efeito compatibilizante.

Os melhoramentos observados na resistência ao impacto podem muito bem ser uma combinação de modificação na matriz e melhoramento na adesão interfacial (Mantia, 1993).

Modificações de blendas 50/50 de PEBD e/ou PS, PP ou PVC foram estudadas por Scott et al (1981) usando EPDM, borracha natural, SBS, PB e CIPE.

Como esperado do efeito de superfície ativa dos aditivos elastoméricos, SBS seria mais eficiente em PEBD/PS enquanto que EPDM seria mais eficiente em PEBD/PP. Seguindo a mesma lógica, o CIPE seria mais eficiente em PEBD/PVC. Entretanto este não foi o caso.

O estudo mostrou que EPDM melhorou a resistência ao impacto da maioria das blendas. Scott et al (1984) sugeriram que o grau de compatibilidade de blendas PEBD/PVC seja governado pela formação de copolímeros em bloco ou enxertado através de reação via radical durante o processamento.

A formação de tais copolímeros pode ser melhorada pela adição de um iniciador tipo radical livre que decompõe durante o processamento.

Muitos estudos têm mostrado que o efeito de modificadores elastoméricos está relacionado com a concentração, normalmente entre 10 e 20%, o qual causa uma severa perda da rigidez.

Blom² et al (1996) mostrou, por outro lado que, para blendas com 90% de PP homopolímero e 10% de PEAD, uma adição de 1% de EPDM foi suficiente para resultar um aumento de 45% na resistência ao impacto. O efeito do modificador foi um tanto reduzido quando a amostra foi mantida a 75°C durante uma semana.

EVA com 28% em massa de vinil acetato foi também avaliado como um modificador de impacto, sendo encontrado ser eficiente quando adicionado à PP homopolímero sozinho, mas não para uma blenda com 10% de PEAD.

Em blendas de poliolefinas pós-consumo misturadas com PP ou PEAD virgem, o EPDM foi também considerado ser mais efetivo do que EVA (Blom et al,1998).

Uma análise multivariável da modificação de blendas complexas de plásticos de embalagens comuns usando compatibilizantes elastoméricos foi conduzida por Breant (1992). O pesquisador observou que foi necessária quantidade muito maior de compatibilizantes elastoméricos para produzir uma fina morfologia de uma blenda de PEAD, PEBD, PP, PS e PVC, do que foi necessário para blendas binárias. Em nenhuma situação foi possível atingir um substancial ganho de tenacidade a um moderado nível de adição de compatibilizante (10%).

Para blendas ricas em poliolefinas contendo polímeros polares tais como PET, a adesão interfacial e a resistência ao impacto podem aumentar drasticamente pela adição de poliolefinas enxertadas com anidrido maleico (Kalfoglou et al,1995).

Esta técnica de compatibilização é empregada para o desenvolvimento de ligas de engenharia baseadas em PP e PA (González et al,1995).

3.5.3. Morfologia de Blendas poliolefínicas

Quando blendas poliméricas imiscíveis são processadas usando técnicas convencionais tais como moldagem por injeção, a dissolução da fase dispersa é melhorada pela alta força de cisalhamento (Hidawi, 1992) e as estruturas em não-equilíbrio são estabilizadas devido ao rápido resfriamento (Sano, 1998).

Diversos pesquisadores verificaram que, ao ser adicionado entre 5-20% de PEAD ao PP homopolímero, um efeito sinérgico positivo ocorre, considerando tanto o módulo de elasticidade, (Noel & Carley, 1975; Deanin & Sansone, 1978; Lovinger & Williams, 1980 e Teh, 1985), quanto à resistência no escoamento (Teh, 1994).

Gupta et al (1982) também reportaram um aumento no módulo elástico quando PEAD foi adicionado ao PP reforçado com fibra de vidro. O aumento na rigidez quando PEAD é adicionado ao PP pode ser atribuído ao fato de que o PEAD aumenta a cristalização do PP por atuar como um agente de nucleação, como foi mostrado por Lovinger e Williams (1980) e explicado pelos estudos de Bartczak e et al (1986).

Abaixo (Figura 3.10) são apresentadas as micrografias obtidas por referidos pesquisadores (Woodward, 1988), onde a micrografia superior esquerda corresponde ao PEAD puro e a inferior direita corresponde ao PP puro.

Ao contrário, Wignall et al (1982) encontraram que a nucleação do PP e o crescimento do esferulito não foram virtualmente afetados pela presença de PEAD. A contradição pode estar relacionada, provavelmente, nas diferenças nos procedimentos experimentais de mistura.

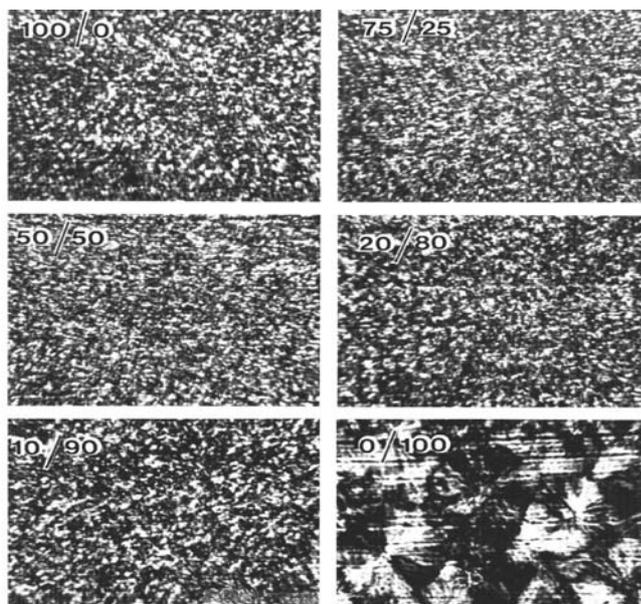


Figura 3.10 – Micrografia ótica de luz polarizada de blendas de PEAD/PP
(— $1,0 \mu m$) (Adaptado de Woodward, 1988)

Bartczak e Galeski (1986) analisaram blendas de PP/PEBD com 10, 20, 30 e 50% em massa de PEBD.

Os pesquisadores verificaram que o processo de cristalização do PP desenvolve o fenômeno da oclusão do PEBD entre os esperulitos (Figura 3.11, a).

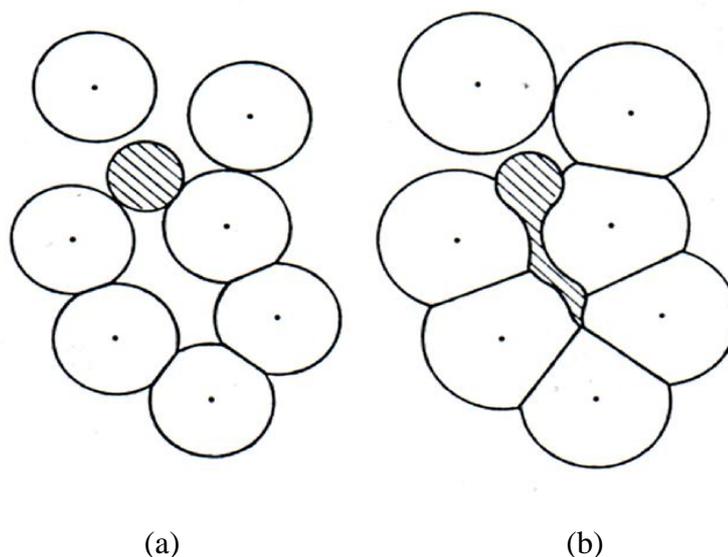


Figura 3.11 - Representação esquemática da deformação de polímero fundido
(fase dispersa) ocluído durante a cristalização do polímero matriz:
polímero fundido completamente ocluído pelos esperulitos;
deformação da inclusão após completada a cristalização.
(Adaptado de Bartczak e Galeski, 1986)

Isto se deve pelo fato de que o PP inicia sua cristalização em temperatura mais elevada do que a temperatura de cristalização do PEBD.

Com o crescimento dos esferulitos ocorre uma deformação do PEBD fundido ocluso (Figura 3.11, b). Em alguns casos, a quebra das inclusões em fases separadas de PEBD pode ocorrer, aumentando a dispersão do PEBD na matriz de PP. A Figura 3.12 apresenta imagem de micrografia ótica de luz polarizada mostrando o PEBD deformado.

Como resultado da deformação do PEBD, sua área aumenta fortemente. Isto leva à considerável aumento das propriedades mecânicas na região interfacial, melhorando as propriedades de tração e impacto da blenda.

Ainda, conforme Bartczak et al (1986), o processo de nucleação primária do polímero que cristaliza primariamente decide a distribuição e as dimensões da fase dispersa.



*Figura 3.12 – Imagem de micrografia ótica de luz polarizada mostrando o PEBD deformado
(Adaptado de Bartczak e Galeski, 1986)*

Em blendas binárias PP/EPR, uma morfologia multifase foi observada por microscopia e testes dinâmicos mecânicos (DMA) (Karger-Kocsis, 1987; Pukanszky, 1989).

Abaixo, na Figura 3.13, a e b, são apresentadas micrografias de uma blenda 85/15 PP/EPR sujeitas ao fluxo capilar. (Woodward, 1988).

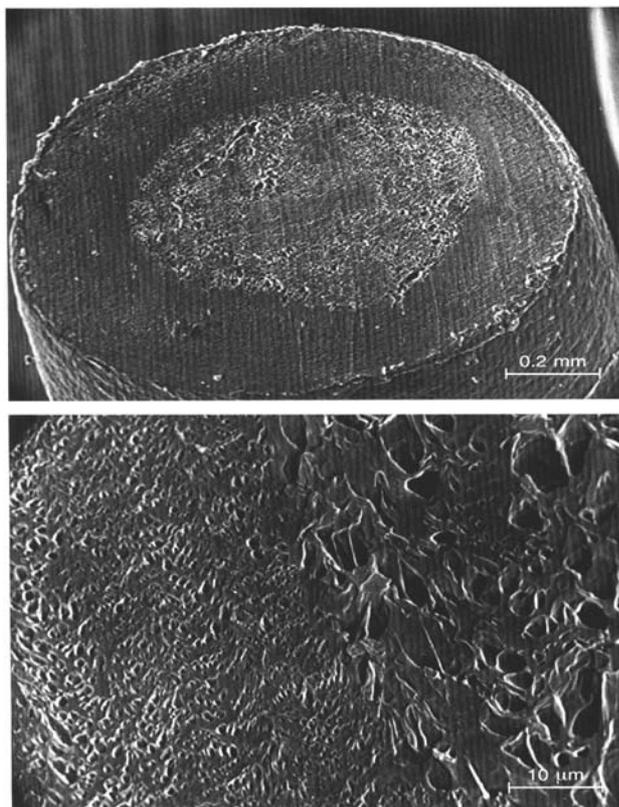


Figura 3.13 – Micrografia MEV de blenda PP/EPR sujeita a fluxo capilar
(Adaptado de Woodward, 1988)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) mostrou que as temperaturas de transição foram identificadas como a T_g dos componentes puros, indicando total imiscibilidade entre PP e EPR. Nos estudos microscópicos, três tipos de morfologias da fase dispersa foram observados em diferentes composições.

Quando EPR está em baixas concentrações, o tamanho médio de suas partículas dispersas, depende largamente da viscosidade relativa entre PP e EPR. Uma distribuição fina e uniforme das partículas de EPR pode ser obtida quando as viscosidades dos dois polímeros componentes são similares.

Em composições intermediárias as blendas com EPR de baixa viscosidade mostram morfologia co-contínua em um intervalo de concentrações mais amplo do que aquelas com EPR de mais alta viscosidade.

Em elevadas concentrações do elastômero, como é esperado, a borracha EPR forma a matriz e o PP forma a fase dispersa.

Moore (1996) enfatiza que estas blendas binárias de PP/EPR freqüentemente exibem um comportamento conhecido como “*blushing*”, onde um esbranquiçamento ocorre quando a peça moldada é deformada.

Este comportamento tem sido resolvido com a adição de materiais poliméricos semicristalinos. É freqüente a incorporação de PEAD para reduzir o “*blushing*”.

A adição de PEAD implica em mudanças nos volumes relativos entre a matriz e a fase dispersa durante o resfriamento e envelhecimento implicando na redução da tensão residual da matriz.

Estudos de morfologia das blendas ternárias PP/PEAD/EPR (Moore, 1996) revelaram que blendas ricas em PP apresentam partículas de PEAD circundadas por uma camada do elastômero EPR.

Aproximadamente 20% em volume de EPR podem acomodar 20 a 30% em volume de PEAD. Abaixo, a Figura 3.14 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde evidencia a fase PE circundada pela fase EPR em uma matriz de PP.

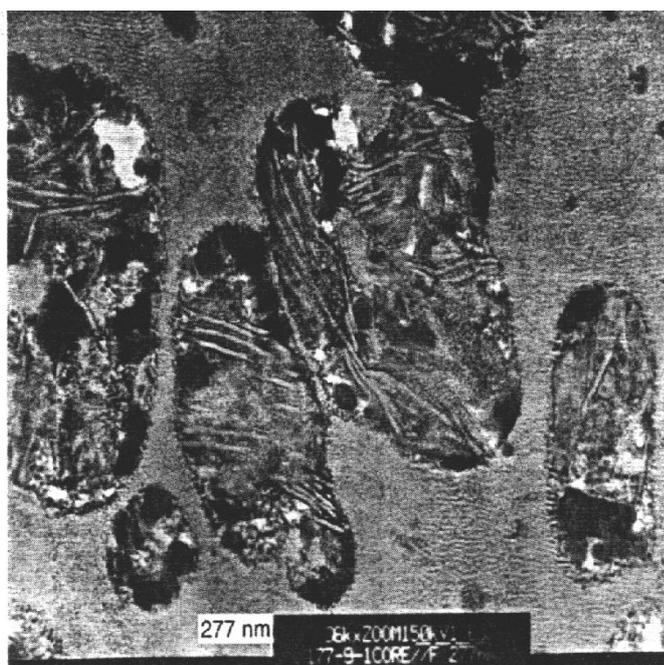


Figura 3.14 – Imagem de MET de blenda PP/PE/EPR
(Adaptado de Moore, 1996)

Albano et al (1998) verificou a redução da fase dispersa PEAD em matriz de PP (blenda PP/PEAD 70/30) quando foi adicionado 5% de compatibilizante EPR.

Abaixo, nas Figuras 3.15 e 3.16 as imagens das micrografias desta blendas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram fase dispersa de PEAD sem e com EPR, respectivamente. Verifica-se o efeito da redução no tamanho da fase dispersa promovido pelo compatibilizante.



Figura 3.15 – Micrografia TEM de PP com PEAD reciclado (70/30) sem EPR.
(—2,8 μm). (Adaptado de Albano et al, 1998).

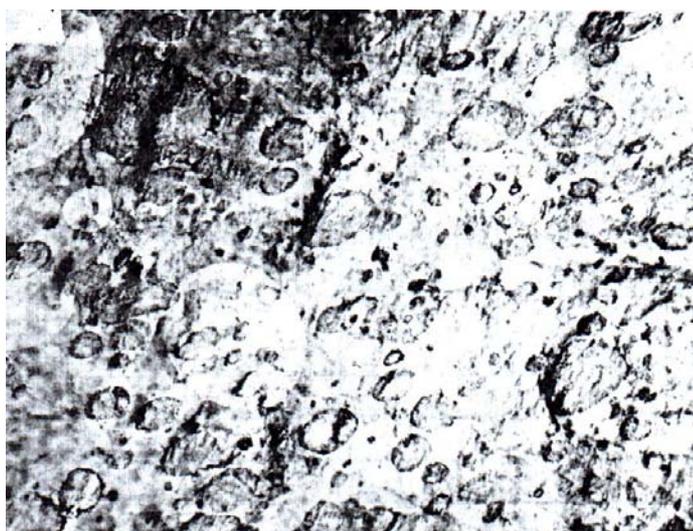


Figura 3.16 – Micrografia TEM de PP com PEAD reciclado (70/30) com 5% EPR.
(—2,8 μm). (Adaptado de Albano et al, 1998).

A Figura 3.17 abaixo mostra a imagem de micrografia do PP cristalizado durante a deformação do fundido. A seta representa a direção da deformação do fundido ou a direção da cadeia dobrada.

Um esquema da orientação lamelar é dado no lado esquerdo e abaixo na micrografia. Uma fotografia de difração de elétrons aparece na parte superior à direita. (Woodward,1988).

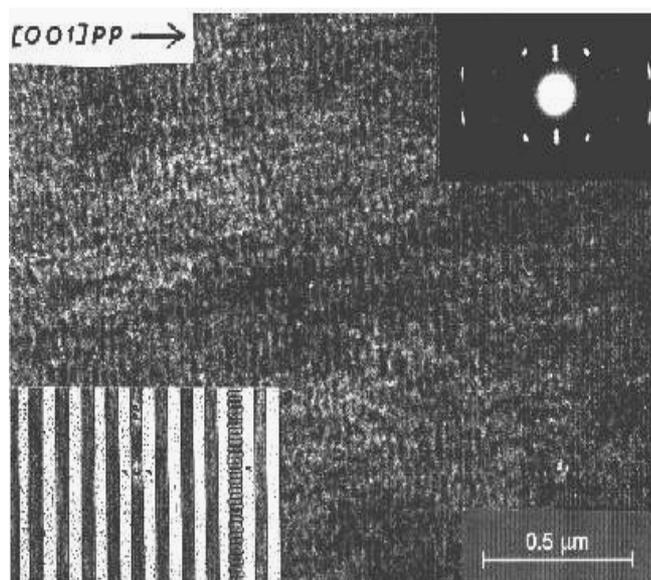


Figura 3.17. Imagem de micrografia por contraste de fase de elétrons para PP
(Adaptado de Woodward, 1988).

3.6. Propriedades mecânicas dos plásticos misturados reciclados

A reciclagem mecânica, através do uso direto de plásticos misturados, resulta em produtos com baixa qualidade.

A superfície apresenta rugosidade e a estrutura desenvolve elevada porosidade e com significativa quantidade de partículas de materiais poliméricos não fundidos.

Disso resulta em redução na interação entre as interfaces dos componentes da mistura. As propriedades desenvolvidas neste caso não são particularmente interessantes para aplicações práticas (Scott, 1994).

Apesar de que protocolos para testes de plásticos reciclados tenham sido desenvolvidos (ASTM D 5033), geralmente os métodos utilizados são aqueles os quais têm sido aplicados para materiais poliméricos virgens.

Propriedades mecânicas incluem módulo elástico, resistência à tração e à compressão, resistência ao impacto, alongamento no escoamento e alongamento na ruptura.

Outros tipos de medidas podem ser igualmente importantes, principalmente quando elas relatam as mudanças nas propriedades mecânicas com o tempo.

Tais propriedades podem ser resistência ao calor ou à radiação UV/luz, ou resistência ao ataque de microorganismos (fungos e bactérias).

Aplicações específicas podem ainda requerer medidas da resistência ao fogo, propriedades acústicas, ou lixiviação em água, por exemplo.

Os testes em materiais termoplásticos pós-consumo misturados e processados levam a um número de questões as quais demandam cuidadosas considerações antes que os resultados sejam comparados com as propriedades descritas na literatura.

Os métodos de seleção e preparação de amostras para testes são da maior importância, particularmente com respeito à composição e à natureza dos contaminantes. Tipo, tamanho e concentração de materiais estranhos são todos relevantes para a interpretação de resultados dos testes.

Freqüentemente, os testes com material misturado são comparados com uma amostra de controle contendo polímeros virgens similares (Blom et al, 1998; Kukaleva et al, 2003).

Deve ser notado que, além da degradação, contaminantes no reciclado podem influenciar na morfologia da amostra e podem, então afetar os resultados em comparação.

Como pode ser visto nas seções 3.5.1 e 3.5.2, os resultados encontrados por diferentes autores para as propriedades mecânicas são, em partes, contraditórios, mesmo quando se trata de material virgem. Portanto, quando a fonte de materiais são os RSU é de se inferir que esta variabilidade tende a aumentar.

A seguir os dados obtidos em recentes pesquisas relacionadas às propriedades mecânicas (ensaios de tração, flexão e impacto) de resinas recicladas são mostrados na Tabela 3.2, e concordam com a inferência acima.

Os resultados refletem a variabilidade que envolve o assunto, além de permitir uma comparação com resinas virgens comerciais de PEAD e PP.

Starke et al (1996) comparou as propriedades mecânicas de plásticos misturados e não tratados quanto ao efeito de diferentes pré-tratamentos e com a utilização de corpos de prova moldados por injeção. O intervalo das propriedades obtido pelos autores circunda muito aos intervalos determinados por outros pesquisadores para estes materiais. A variação na ordem de 5 vezes (de 250 para 1280 Mpa) no módulo de elasticidade reportado para amostras sem pré-tratamento é particularmente notável. O pré-tratamento se refere ao passo de pré-processamento que envolve diferentes tecnologias para produzir um granulado, o qual é então usado para produzir os corpos de prova. Estes passos preliminares de mistura geralmente reduzem a variabilidade nos valores dos experimentos.

Tabela 3.2 – Valores de propriedades mecânicas em diferentes estudos com plásticos misturados e oriundos do RSU em comparação com PEAD e PP comerciais

| Propriedades Mecânicas | Starke et al (1996) | Vezzoli et al (1993) | Thomas e Pfaendner (1994) | Ness e Nosker (1992) | PEAD Rubin (1990) | PP Moore (1996) |
|--|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Resistência à Tração (Mpa) | 13,9 -15,6 | 20,5 | 14,2 | -- | 23 - 32 | 20 - 38 |
| Módulo de Elasticidade (Mpa) | 250 -1280 | 950 | 933 | -- | 760 - 1260 | 600 - 1780 |
| Elongação na ruptura (%) | 2,8 - 5,0 | 6,8 | 20,7 | -- | 760 ->1000 | |
| Módulo de Flexão (Mpa) | | | 811 | -- | | |
| Resistência ao impacto Izod (KJ/m ²) | 3,9 -6,7 | | | | 25 - 715 | 20 -340 |
| (J/m) | | | | 28,8 - 141 | | |

Starke et al (1996) utilizaram uma extrusora dupla rosca e monorosca, sendo que a primeira resultou em um aumento no alongamento na ruptura em relação à primeira. Os resultados fornecem uma clara indicação de que há influência de diferentes tipos de processamento nas propriedades obtidas de um mesmo material de partida.

Em um estudo desenvolvido para a produção de um “multi-tijolo” de plástico misturados, Thomas e Pfaendner (1994) forneceram resultados característicos para valores de composição dos RSU diferentes.

Breant (1992) também examinou o processamento e as propriedades dos plásticos misturados as quais são representativas dos materiais de embalagens plásticas nos RSU da França. Este estudo foi realizado em um misturador Brabender de extrusora dupla rosca, seguido de moldagem por compressão. O autor estudou os efeitos das diferentes velocidades de rosca e perfil de temperaturas.

Gattiglia et al (1993) e Vezzoli et al (1993) desenvolveram projetos com os resíduos misturados a partir do RSU, os quais foram processados por coextrusão, com o resíduo plástico misturado em camada interna, onde a camada externa foi processada com material virgem.

Um interessante estudo sobre o efeito da composição dos plásticos misturado nas propriedades mecânicas da mistura de plásticos pós-consumo processada foi realizado por Engelmann et al (1992). Os autores utilizaram a moldagem por compressão seguida de extrusão, onde foram utilizadas misturas de resinas virgens, pós-industrial e pós-consumo.

Os resultados mapearam o efeito da composição de misturas ternárias de PP/PE/PS nas propriedades mecânicas. Somente as resistências à tração e ao impacto foram discutidas com detalhes.

A conclusão que foi desenvolvida foi a de que matrizes de plásticos misturados podem ser usadas como um material viável para aplicações onde somente há exigência quanto à resistência sob cargas moderadas.

Os autores concordaram que a compatibilidade entre o PP e PS foi melhor do que a geralmente aceita.

O estudo também variou os equipamentos de processamento e a velocidade das roscas extrusoras. Em ambas as situações houve diferenciação nas propriedades finais dos materiais reciclados. Ficou evidenciado que a moldagem por extrusão-compressão de polímeros misturados e reciclados tem propriedades físicas melhores do que a esperada.

O estudo desenvolvido por Ness e Nosker (1992) utilizou como fonte de RSU, termoplásticos obtidos na coleta em PEV's (ponto de entrega voluntária). Somente a propriedade de impacto foi estudada. Os autores verificaram que os resultados ocorreram dentro do intervalo esperado para resíduos misturados em relação às outras fontes de RSU.

O amplo intervalo dos resultados reportado acima é considerável, particularmente devido à composição dos resíduos, ao grau de contaminação, equipamento de processamento e condições de processamento que diferem em quase todos os estudos.

Os valores elevados dos módulos de elasticidade na Tabela 3.2 estão dentro do intervalo esperado para poliolefinas virgens não carregadas.

A resistência à tração é relativamente baixa, mas os piores resultados estão relacionados à resistência ao impacto e a alongação na ruptura.

3.7. Propriedades mecânicas da fração leve dos plásticos misturados reciclados

Em adição à utilização direta da fração total de plásticos misturados dos RSU, a separação em frações tem sido apontada como uma alternativa para a reciclagem mecânica.

A Tabela 3.3 abaixo sintetiza os resultados obtidos por diferentes pesquisadores. Como pode ser verificada, a propriedade de impacto não foi grandemente melhorada pela separação, mas a elongação na ruptura foi consideravelmente melhor do que aquela dos resíduos totais apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.3 – Valores de propriedades mecânicas em diferentes estudos com a fração leve dos plásticos misturados e oriundos do RSU

| Propriedades Mecânicas | Starke et al (1996) | Vezzoli et al (1993) | Gattiglia et al (1993) |
|---|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Resistência à Tração (Mpa) | 21,3 | - | 12 |
| Módulo de Elasticidade (Mpa) | | 450 | 190 |
| Alongamento na ruptura (%) | 50 | 108 | 80 |
| Módulo de Flexão (Mpa) | | | |
| Resistência ao impacto Izod (KJ/m ²) (J/m) | 4,1 | | 80 |

Schubert (1996) indica que a fração leve dos plásticos misturados obtida pela separação densitária, a qual é constituída basicamente por poliolefinas, permite

o desenvolvimento de plantas cujos produtos processados possuem boas propriedades mecânicas.

Medidas das propriedades da fração leve podem ser mais consistentes, comparadas com as obtidas com a fração total. Entretanto, o melhoramento na resistência à tração, no alongamento e na ruptura é variável, alterando-se com a composição do resíduo e com a eficiência no processo de separação e descontaminação.

Vezzoli et al (1993) verificaram melhoramento nas propriedades do alongamento e de impacto da fração de poliolefinas separadas de RSU misturados. Este foi obtida a custo de substancial redução no módulo elástico.

Starke et al (1996) também fornecem um exemplo de propriedades da fração leve obtida na separação tipo afunda-flutua de RSU misturado.

3.8. Considerações finais

Como foi verificado no item 3.3, Lemmens (1996) aponta para o uso de compatibilizantes como um caminho importante para ampliar o intervalo de aplicações de misturas de plásticos pós-consumo; pois promove melhorias nas propriedades mecânicas e permite evitar os custos elevados dos processos de separação.

Xanthos (1988), no item 3.2, relaciona o conceito de blendas compatíveis com a baixa tensão interfacial e a forte adesão entre as fases, e como consequência disto, no tamanho médio da fase dispersa e nas propriedades mecânicas.

Já no item 3.4 é apresentado um modelo que relaciona a influência da concentração do compatibilizante na tensão interfacial das fases imiscíveis e incompatíveis de blendas poliméricas e no tamanho médio da fase dispersa (Tang & Huang, 1994).

Schubert (1996), no item 3.7, salienta para o uso da fração leve dos plásticos misturados quando submetidos à separação densitária, como o caminho para a obtenção de misturas poliméricas pós-consumo com propriedades mais consistentes, quando comparadas com as obtidas com a fração total.

Vezzoli et al (1993), Starke et al (1996) entre outros avaliaram as propriedades mecânicas tanto da fração leve como a mistura pós-consumo sem separação, cujos resultados encontram-se nas Tabelas 3.2 e 3.3 para comparação.

Em resumo, pode-se afirmar que as propriedades de impacto não foram grandemente melhoradas pela separação, entretanto a alongação na ruptura foi

consideravelmente melhor na fração leve constituída basicamente por poliolefinas do que para a mistura total.

CAPÍTULO 4

TRATAMENTO DO REJEITO PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO POLIOLEFÍNICA

4.1. Considerações iniciais

Para avaliar as propriedades mecânicas da FP do rejeito do processo de triagem de RSU fez-se necessário separá-la e tratá-la adequadamente.

Entretanto, como foi visto no Capítulo 2, para a definição das técnicas utilizadas no processo de tratamento dos RSU foi necessário partir de informações sobre as características do rejeito em questão.

Assim, realizou-se a coleta e a caracterização de uma amostra do rejeito termoplástico na fonte geradora, neste caso o CT. Após, procedeu-se o tratamento do rejeito visando a preparação da FP para o procedimento de mistura.

O sistema de coleta seletiva da cidade de Porto Alegre está integrado, atualmente, a um sistema de triagem de resíduos sólidos formado por nove unidades, envolvendo 458 trabalhadores (DMLU, 2004).

Basicamente, as embalagens e os produtos plásticos pós-consumo recebidos nestes CTs tem origem doméstica. Entretanto, uma razoável parcela de lixo oriundo do comércio ou mesmo de atividades na área da saúde (lixo não contaminado com patógenos hospitalares) podem ser encontrados.

Os materiais coletados seletivamente sofrem o processo de separação simples na fonte geradora dos RSU, isto é, a separação em lixo “úmido” constituído de matéria orgânica com degradabilidade rápida e em lixo “seco” constituído de materiais potencialmente recicláveis.

A coleta da fração “seca” é realizada através de caminhões com carroceria alta gradeada em madeira.

Após a coleta seletiva, a fração “seca” dos RSU é transportada até os CTs, onde é aplicada a técnica de triagem por catação manual simples dos materiais que possuem comercialização.

Os materiais pós-consumo podem ser triados em diversos itens, conforme Tabela 4.1. Ainda assim, uma fração destes materiais não é comercializada e, portanto é descartada em contentores. Nestes contentores, a fração descartada, a qual é denominada de rejeito, é transportada para o aterro sanitário municipal.

A amostragem deste rejeito foi realizada no CT da Restinga. A planta de triagem é localizada na área industrial do Bairro Restinga na cidade de Porto Alegre e processa em média entre 100 a 120 toneladas de RSU por mês (DMLU, 2004).

O processo de triagem é realizado em mesas de separação onde trabalham quatro triadores por mesa. No CT da Restinga há cinco mesas de separação, totalizando vinte (20) triadores trabalhando em dois turnos diariamente de segunda-feira a sábado.

Os plásticos são triados em 16 itens para a reciclagem mecânica, conforme a Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 – Descrição qualitativa das resinas termoplásticas comercializadas pelo CT da Restinga. Agosto/2002 (adaptado de Castilhos, 2003)

| Denominação usual dos triadores para os itens de plásticos comercializados | Polímero predominante | Contaminantes |
|---|------------------------------|----------------------------|
| PET Branco | PET | Rótulos e Tampas |
| PET Verde | PET | Rótulos e Tampas |
| Misto Branco | PEAD | PEBD, PS e PET |
| Misto Colorido | PEAD | PET, PP e PEBD |
| Plástico Duro | PVC e PEAD | PP |
| Garrafa água mineral estalante | PET | Rótulos e Tampas |
| Copos e bandejas de PS | PS | Termoformados de PET e PVC |
| Garrafa de água mineral azul e embalagens de soro | PP | PET e PEAD |
| Potes de Margarina | PP | PS termoformados |
| Garrafas de azeite | PET | Rótulos e Tampas |
| Tampinhas | PP | Não havia |
| Sacolas de mercado | PEAD | Não havia |
| Saquinhos transparentes | PEBD e PP | PVC e PEAD |
| Sacos coloridos | PP e PEAD | PEBD |
| Sacos barulhentos | PP e PEAD | PEBD |

Como foi citado no Capítulo 1, Wasserman et al (2001) analisaram o rejeito dos CTs de Porto Alegre e registraram a ocorrência das seis principais resinas geralmente encontradas nos RSU em geral: PP, PEAD, PEBD, PS, PVC e PET.

A partir destas considerações, inicialmente foi realizado o procedimento para a coleta do rejeito polimérico total no CT da Restinga, o qual foi acondicionado, etiquetado e enviado para o laboratório de reciclagem do CEFET/RS para caracterização. A caracterização foi realizada conforme o procedimento de análise proposto no Anexo 1.

Com os resultados obtidos no processo de caracterização, foi definida a seqüência de técnicas que compõem o processo de tratamento do RT de forma a obter a FP em condições de ser misturada pelo processo de extrusão.

Schubert (1996) aponta para o processo de separação densitária como forma de obtenção de uma fração leve e outra pesada, onde a fração leve dos plásticos misturados é constituída basicamente por poliolefinas.

4.2. Coleta e caracterização da amostra

4.2.1 Justificativa e objetivos

No item 3.6 foi evidenciado o problema relacionado aos cuidados que devem preceder a preparação de amostra quando sua origem está associada aos polímeros pós-consumo. A principal razão para estes cuidados está relacionada, em primeiro lugar, com a variabilidade na composição que os RSU apresentam e, em segundo lugar, com os contaminantes.

Para reduzir o efeito da variabilidade da composição dos RSU na amostra do RT, o procedimento de amostragem incluiu um intervalo de tempo de seis semanas. Ainda, a amostragem teve caráter sistemático/aleatório de forma a incluir a variabilidade do próprio gerenciamento do processo de triagem.

Devido ao fato de que o processo de triagem é realizado por catação manual, há a possibilidade de que materiais termoplásticos, os quais poderiam ser caracterizados entre um dos itens comercializados pelo CT da Restinga (ver Tabela 4.1), venham a ser descartado incorretamente no rejeito.

Dessa forma, para atingir o objetivo da coleta de uma amostra significativa do RT, o procedimento de amostragem, além dos problemas de variabilidade na composição, resolvido com o caráter sistemático e aleatório, também incorporou o processo de correção devido aos problemas de gestão do CT.

O objetivo da caracterização foi descrever a amostra de acordo com a distribuição qualitativa e quantitativa das resinas no RT, relacionando-as aos principais processos de transformação de origens das embalagens e produtos pós-consumo.

Ainda, foram identificadas as principais características técnicas envolvidas em cada embalagem, características estas que fornecem subsídios sobre sua provável composição.

Os resultados da caracterização balizaram a seqüência de técnicas utilizadas para preparação da FP.

4.2.2 Materiais, método e equipamentos

Coletas da fração polimérica de rejeitos foram realizadas no CT durante duas vezes por semana pelo período de quarenta e cinco dias. Os dias da semana, nos quais houve coleta, foram escalados na ordem crescente: segunda/terça-feira, quarta/quinta-feira e sexta/sábado.

Foram doze dias de coleta sistematizada durante os quarenta e cinco dias, resultando num total de duas coletas para cada dia da semana.

A cada dia de coleta, foram avaliados três tonéis de duzentos litros de volume contendo o rejeito total extraído aleatoriamente de uma das cinco mesas de triagem, e em um dos dois turnos de trabalho (também escolhido de forma aleatória).

Ao todo foram doze coletas de rejeito polimérico extraído de 36 tonéis de rejeito do processo de triagem de RSU do CT da Restinga, cujo procedimento estabelece a característica de amostragem sistemática/aleatória.

No próprio CT ocorreu o processo de descontaminação, onde foram retirados do rejeito total os materiais não poliméricos mais grosseiros e os polímeros termofixos existentes. Ainda, procedeu-se à correção do rejeito extraíndo os produtos termoplásticos que pudessem ser classificados entre os itens constantes da Tabela 4.1.

Após o procedimento de coleta, os materiais foram acondicionados em sacos de polietileno (100 litros), etiquetados e identificados com data e turno de triagem. O material foi enviado para o laboratório de reciclagem do CEFET/RS para análise e caracterização.

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma para o processo de coleta do RT pós-consumo realizado no CT da Restinga. O fluxograma foi operacionalizado doze vezes durante seis semanas consecutivas, conforme acima descrito.

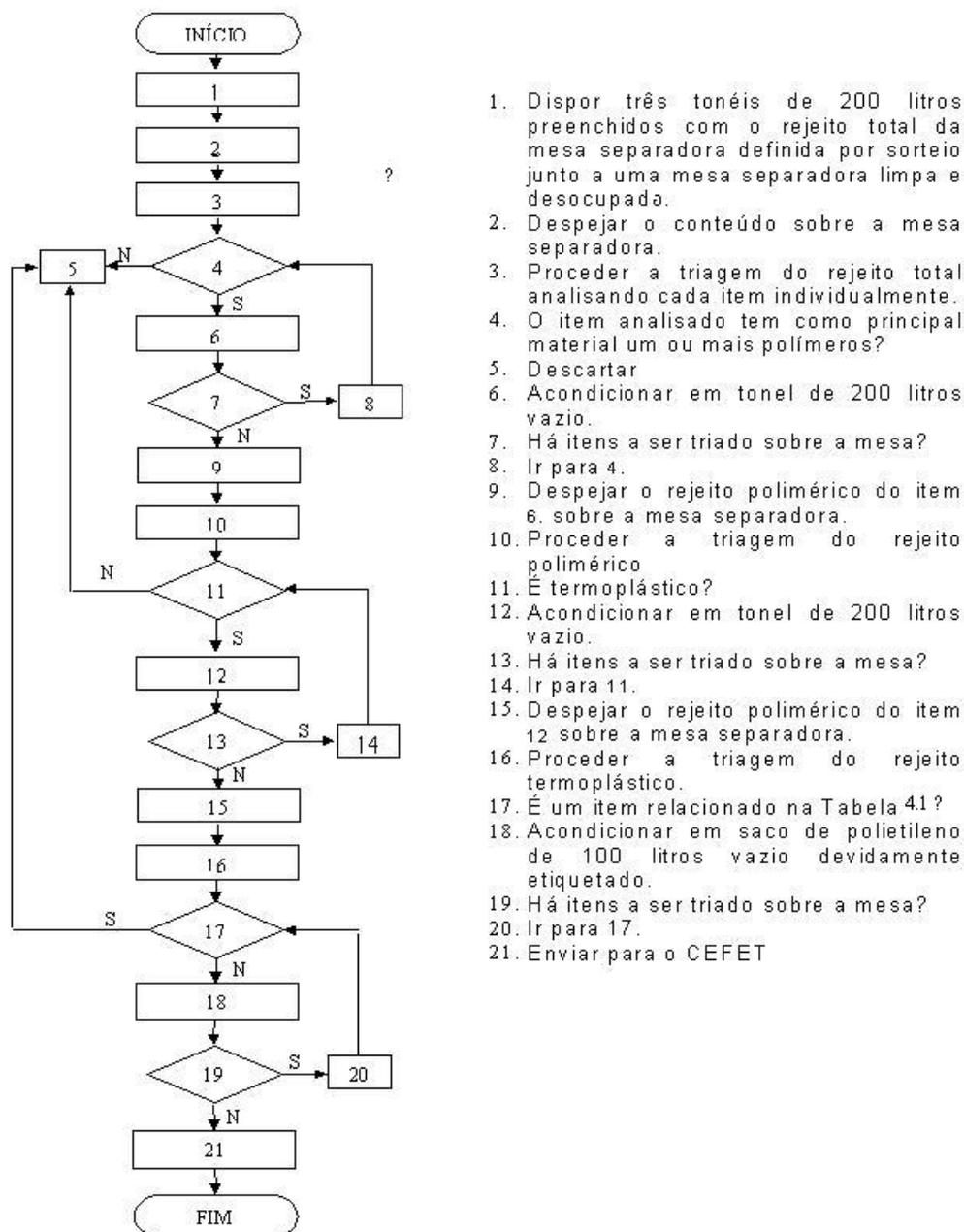


Figura 4.1 – Fluxograma para o processo de coleta do RT no CT da Restinga (Novembro/Dezembro 2003).

A Tabela 4.2 abaixo apresenta as técnicas envolvidas em cada objetivo específico da caracterização cujo material consta do Anexo 1.

Para a pesagem dos materiais foi utilizada uma balança marca Marte Modelo AS 5500, para carga máxima de 5000g e resolução de 0,01g.

Os itens constituintes do RT não foram lavados para a caracterização, entretanto os excessos de contaminantes como adesivos de papel, insertos metálicos e restos de alimentos foram manualmente retirados.

Tabela 4.2 – Descrição dos objetivos específicos de caracterização e das técnicas envolvidas na análise do rejeito.

| Objetivo específico de caracterização | Técnica(s) desenvolvida(s) nas análises |
|--|--|
| Distribuição qualitativa e quantitativa das resinas no RT | <ul style="list-style-type: none"> - Teste de chama. - Teste densitário. - Uso dos códigos de identificação. - Correlação produto-polímero. - Aspecto - Comportamento mecânico |
| Distribuição qualitativa e quantitativa das resinas quanto aos principais processos de transformação de origens dos itens poliméricos do RT. | <ul style="list-style-type: none"> - Inspeção visual dos itens. |
| As principais características técnicas envolvidas em cada embalagem. | <ul style="list-style-type: none"> - Inspeção visual dos itens. - Consulta à literatura técnica sobre a constituição das embalagens flexíveis produzidas no Brasil |

No desenvolvimento do teste de chama foram utilizados um bico de Bunsen e o procedimento consta no Anexo 1. Na análise por densidade, uma pequena amostra do item do rejeito termoplástico a ser analisado foi retirada e lavada em água com detergente comercial e o enxágüe realizado em água pura.

Foram utilizadas água pura (densidade $1,0 \text{ g/cm}^3$) e solução salina de cloreto de sódio (densidade $1,10 \text{ g/cm}^3$), preparada com o auxílio de um densímetro com resolução de $0,001 \text{ g/cm}^3$.

4.2.3. Resultados e discussão

As doze coletas realizadas no CT da Restinga durante seis semanas resultaram em 56,8 Kg de RT. A Tabela 4.3 abaixo apresenta a composição (% em massa) do rejeito termoplástico quanto às principais resinas identificadas.

Tabela 4.3 – Composição do rejeito termoplástico quanto ao tipo de resina. Nov/2004 - Dez/2004.

| Resinas constituintes do rejeito termoplástico | % em massa |
|--|------------|
| PP | 47,0 |
| PET | 19,0 |
| PS | 11,1 |
| PVC | 10,2 |
| PEBD | 4,6 |
| PEAD | 2,0 |
| Outras/NI | 6,1 |

Verifica-se que o PP equivale à praticamente metade da massa do RT, seguido pelo PET. Alguns itens analisados, devido à complexidade apresentada, não tiveram seu constituinte principal identificado pelo teste de chama e de densidade, nem mesmo pelos outros critérios adotados e pesquisados.

Estes itens foram incluídos no item denominado de outras resinas/não identificadas (Outras/NI). A densidade destes materiais se apresentou sempre maior do que a da água.

Quanto à origem do processo de transformação, os itens termoplásticos constituintes do rejeito se concentraram na sua maioria (72,0%) no processo de extrusão, seguido pelo processo de injeção (23,3%), restando muito pouco para os itens oriundos do processo de transformação por sopro (2,0%) e outros processos (2,7%), conforme gráfico da Figura 4.2.

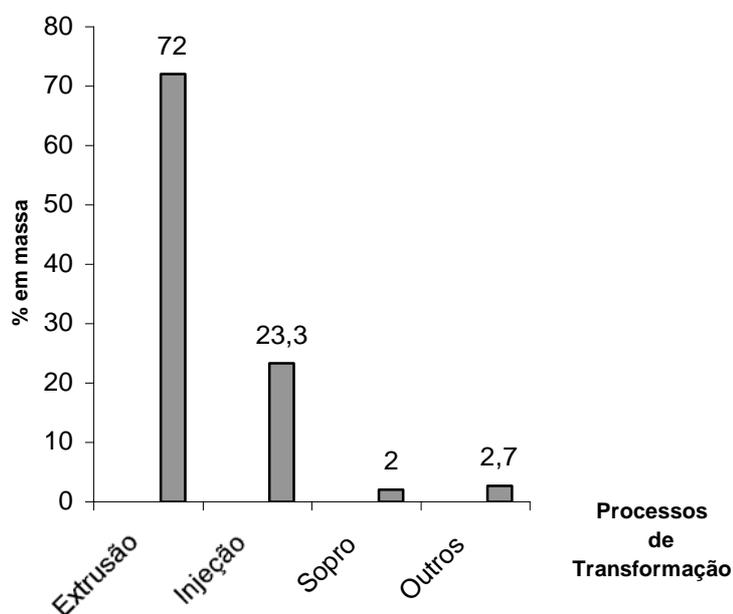


Figura 4.2 – Distribuição das resinas do RT quanto aos processos de transformação.

Tanto os itens soprados quanto os itens injetados possuem menor complexidade quanto à composição das resinas, portanto são itens com menor grau de dificuldade para aplicação das técnicas de identificação adotadas como metodologia (Tabela 4.2).

Por outro lado, os itens do rejeito produzidos pelo processo de extrusão foram, na sua maioria (75,5%), do tipo flexível. Estas embalagens são produzidas por extrusão de filmes e possuem maior complexidade para a caracterização.

O restante dos itens extrudados (22,3%) é oriundo da extrusão de chapas, com ou sem termoformagem, conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 4.3.

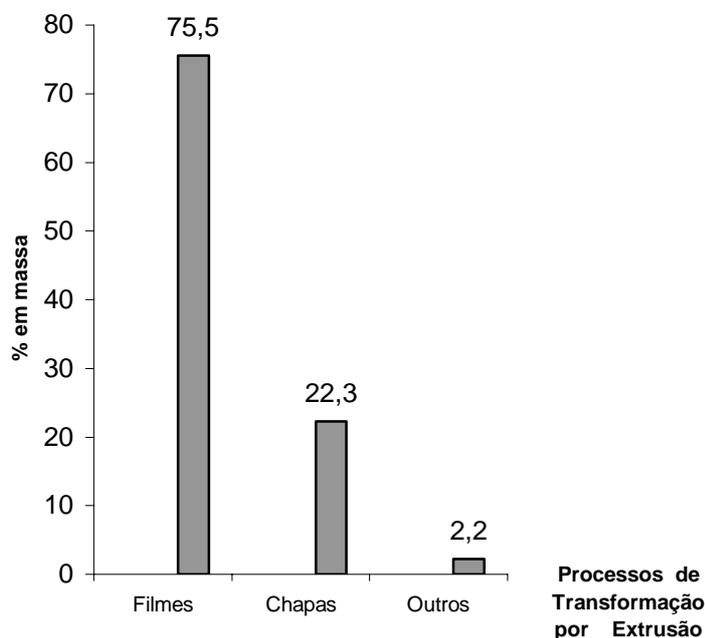


Figura 4.3 – Distribuição das resinas do RT oriundo da extrusão, quanto às principais técnicas.

A maior complexidade para caracterizar as embalagens termoplásticas flexíveis se deve ao fato de que estes itens estão relacionados às embalagens de alimentos.

Estas embalagens, conforme pode ser verificado no Anexo 1, podem ser do tipo mono e multicamadas, onde muitas vezes resinas imiscíveis e incompatíveis são os elementos estruturais.

A caracterização dos filmes quanto ao tipo de resina constituinte apontou para o PP como o termoplástico em maior quantidade, em torno de 52,3%, conforme gráfico da Figura 4.4.

Devido à complexidade que envolve os itens flexíveis, 25,9% dos filmes termoplásticos não tiveram sua composição caracterizada pelos testes estipulados pela metodologia de análise e identificação de resinas.

Estas embalagens foram separadas conforme sua aplicabilidade (produtos que embalavam) e comparadas com as informações de literatura técnica sobre a constituição das embalagens flexíveis produzidas no Brasil (Sarantópoulos, 2001).

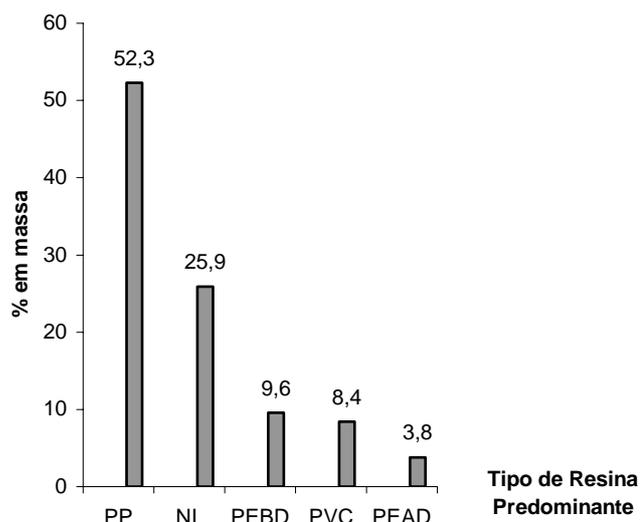


Figura 4.4 – Distribuição das resinas do RT oriundo da extrusão de filmes

Esta análise indicou que se tratavam de embalagens do tipo multicamadas, as quais podem conter poliolefinas e PET. Isto pode explicar porque as embalagens não identificadas apresentaram densidade aparente maior do que $1,0 \text{ g/cm}^3$ e leve cheiro de vela e carbonização no teste de chama.

O cheiro de vela identifica a possibilidade de que a embalagem contenha uma ou mais camadas de PP e/ou PEAD e/ou PEBD, enquanto que a carbonização é um comportamento relacionado à combustão do PET.

O restante dos filmes está distribuído em 9,6% de PEBD, 8,4% de PVC e 3,8% de PEAD.

Entre as embalagens produzidas por extrusão de filmes, 52,3% apresentaram comportamento característico de PP durante o teste de chama e de densidade.

Entretanto, muitas embalagens incluídas nestes 52,3% foram identificadas como embalagens que poderiam apresentar multicamadas, isto é, poderiam conter, principalmente PEAD, conforme Sarantópoulos (2001)

Dessa forma, a fração dos filmes correspondente ao PP em questão foi mais bem estudada para determinar a quantidade provável de PEAD contida nos materiais multicamadas.

Esta fração foi caracterizada quanto ao percentual em massa de embalagens metalizadas (mono e multicamadas), com impressão (mono e multicamadas), transparente e outras. O gráfico da Figura 4.5 abaixo apresenta os resultados obtidos.

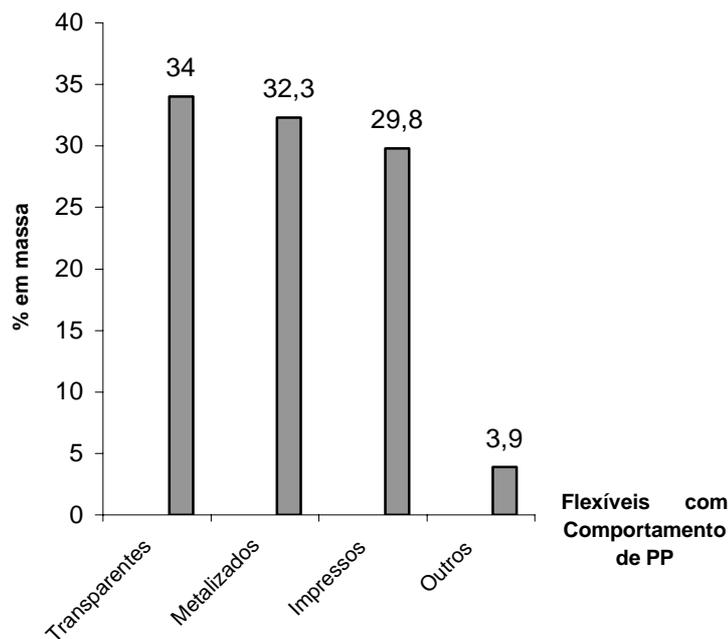


Figura 4.5 – Distribuição dos tipos de embalagens flexíveis de PP no RT.

As embalagens metalizadas e com impressão correspondem àquelas com potencial de ter na sua estrutura multicamada a resina PEAD. Estas duas frações (metalizadas com 32,3% e impressas com 29,8%) foram estudadas conforme os nichos de aplicação dos alimentos embalados para identificação da necessidade de haver PEAD em sua constituição (Anexo 1).

O critério para considerar a existência de PEAD na estrutura, foi a exigência técnica da embalagem em relação ao produto alimentício contido.

Os resultados encontrados apontaram para a existência de 72,8% em massa das embalagens metalizadas que deveriam ter PEAD em sua constituição (foi considerado que no máximo 50,0% em massa seja de PEAD e 50,0% em massa seja de PP). Para as embalagens com impressão, este índice caiu para 61,3%, nas quais conter PEAD (também até 50,0%).

Dessa forma, para inferir-se sobre a composição provável da FP existente no RT, há dois caminhos: um simplificado e o outro com correção para o PEAD.

Se o caminho simplificado for assumido, então os gráficos das Figuras 4.6 e 4.7 fornecem diretamente a composição total do RT do CT da Restinga e da sua FP, respectivamente.

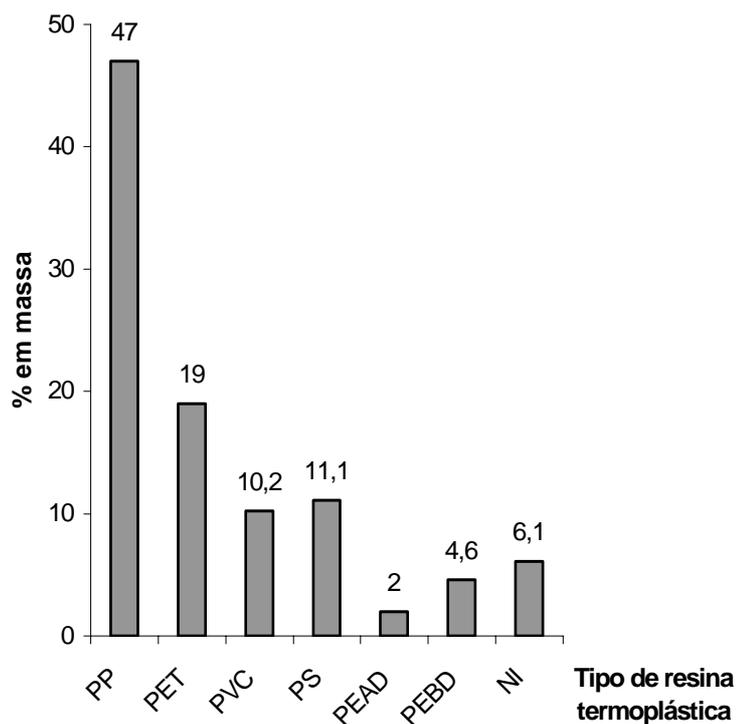


Figura 4.6 – Composição do RT quanto ao tipo de resina. Nov - Dez/2004. Sem correção para a relação PP e PEAD.

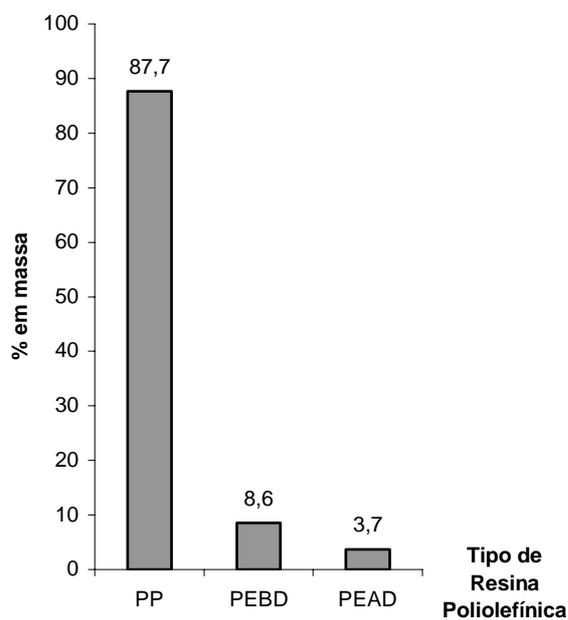


Figura 4.7 – Composição FP do RT quanto ao tipo de resina. Nov - Dez/2004. Sem correção para a relação PP e PEAD.

Entretanto, se for realizada a correção em que 72,8% da massa das embalagens de filmes com impressão e 61,3% da massa das embalagens de filmes

metalizadas contenham 50,0% em massa de PEAD, a composição provável do RT e da FP existente corresponde à apresentada nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 abaixo, respectivamente.

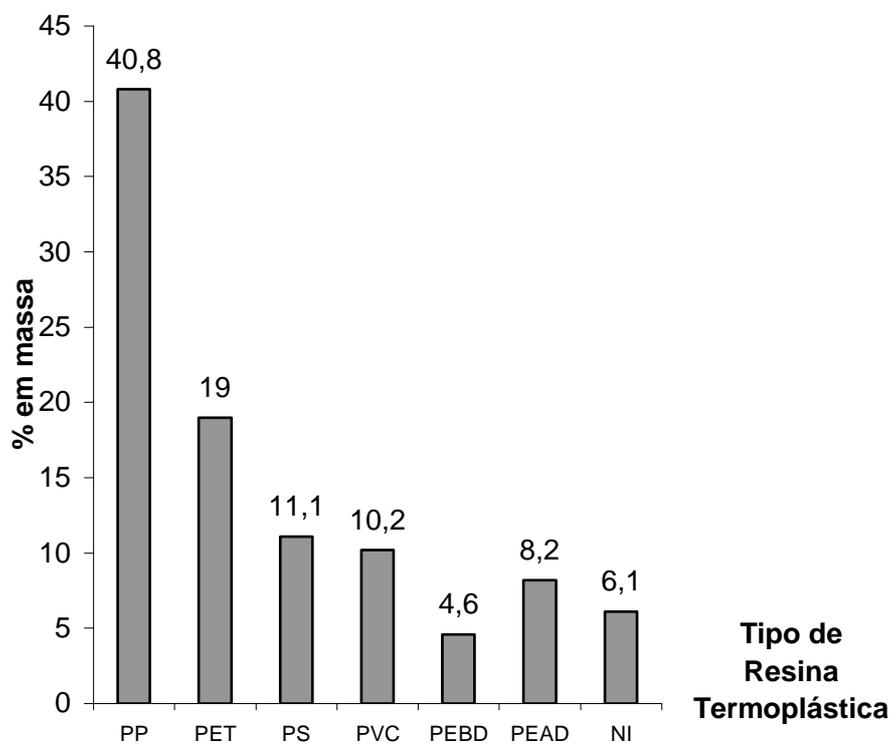


Figura 4.8 – Composição do rejeito termoplástico quanto ao tipo de resina. Nov - Dez/2004.

Com correção para a relação PP e PEAD.

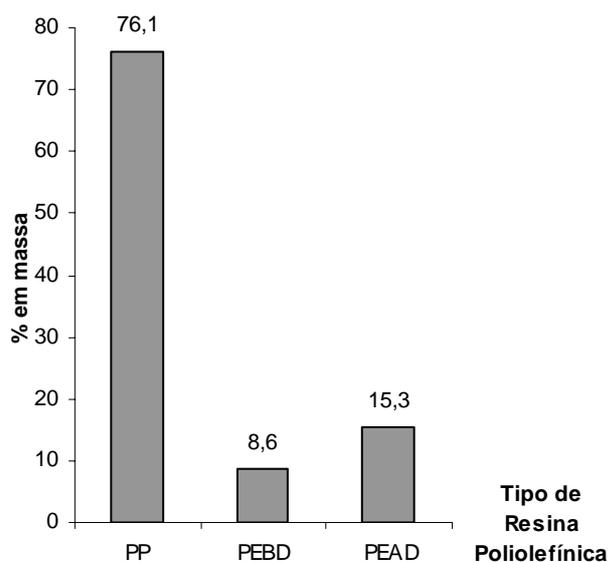


Figura 4.9 – Composição FP do RT quanto ao tipo de resina. Nov - Dez/2004.

Com correção para a relação PP e PEAD.

Os resultados, independente de ser assumida a correção ou não quanto ao conteúdo de PP, apontam para uma FP constituída por uma matriz desta resina.

Ainda, como resultados importantes para a etapa de tratamento do rejeito tem-se que 72,0% em massa dos itens constantes no RT são oriundos da extrusão, sendo que 75,5% em massa dos itens extrudados são filmes.

Dessa forma, 54,4% da massa total do RT é constituída por itens flexíveis, enquanto que 45,6% são rígidos.

Outro aspecto importante é o fato de que, como qualquer RT oriundo do processo de triagem de RSU, as embalagens, principalmente as de alimentos, são itens que possuem contaminantes orgânicos como gorduras e restos de alimentos aderidos às suas superfícies, além de sujidades em geral.

Quanto aos itens constituídos por PS foram identificadas pequenas quantidades em poliestireno expandido (EPS).

4.3. Tratamento da amostra

4.3.1 Justificativa e objetivos

Os resultados da caracterização balizaram a seqüência de técnicas utilizadas no processo de tratamento do RT para preparação da FP.

O objetivo nesta etapa é o de dispor a FP do RT em condições de ser processada em equipamento de mistura de termoplástico tipo extrusora. Para atingir este objetivo foi necessário caracterizar o RT de acordo com o recomendado por Manrich et al e constante no Anexo 1.

Os testes aplicados foram o teste de chama e de densidade, auxiliados por características como códigos de identificação, correlação produto-polímero, nicho de aplicação, aspecto e comportamento mecânico.

Características como a composição do RT quanto ao tipo de resinas, a relação flexíveis/rígidos, a presença de contaminantes orgânicos como gorduras, a presença de itens expandidos em PS determinou a seqüência geral de técnicas (Figura 4.10) para a realização do processo de tratamento.

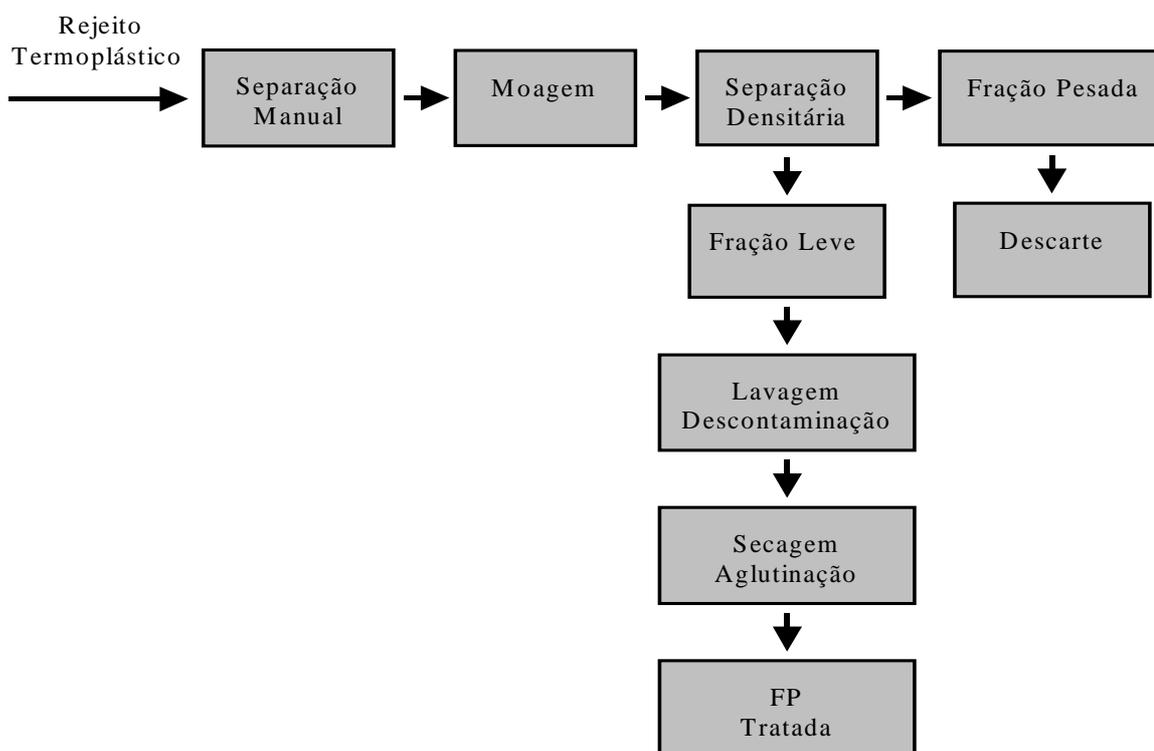


Figura 4.10 – Seqüência de técnicas utilizada no processo de tratamento do RT

4.3.2 Materiais, método e equipamento

O desenvolvimento da seqüência de técnicas descrita pela Figura 4.10 foi realizado no Laboratório de Reciclagem do CEFET/RS, onde cada etapa realizada está descrita abaixo.

4.3.2.1 Separação manual

Após a caracterização do rejeito termoplástico foi realizada a separação manual do poliestireno expandido (EPS). O EPS possui densidade aparente menor do que a da água. Este procedimento foi necessário para evitar a contaminação da FP com poliestireno.

4.3.2.2. Moagem

O rejeito termoplástico sem EPS foi misturado e moído em moinho de facas sem marca, com 6 facas no rotor e 4 facas fixas, motor de 10 CV, com rotação de 1460 rpm, bocal de alimentação de 360 x 220 mm e abertura de peneira de 8,0 mm de diâmetro.

Materiais como sacos de rafia e cordas tiveram suas dimensões reduzidas a tamanhos não superiores a 200 mm, de forma a evitar que enrolassem no rotor do moinho.

O material moído foi acondicionado em sacos de polietileno de 100 litros e enviados para os tanques de separação densitária.

4.3.2.3. Separação densitária

A separação densitária foi realizada por bateladas em um tanque circular de fibrocimento com capacidade para 500 litros de água. O tanque de separação possui uma peneira com diâmetro externo igual ao diâmetro interno do tanque e altura de 250 mm, cuja malha possui 2,5 mm de abertura.

Esta peneira se encaixa na parte superior do tanque de forma que seu fundo fique à, no mínimo, 60 cm de distância abaixo da lâmina de água. A função da peneira consiste em armazenar a fração pesada do rejeito quando esta se separa da fração leve.

Em cada batelada, a quantidade de material moído não ultrapassou 100 mm de espessura da fração leve. A agitação foi manual durante 10 minutos. Após este período de agitação, a fração leve foi retirada e acondicionada em sacos de rafia e reservada para a lavagem e descontaminação.

A água do tanque de separação densitária foi trocada a cada 5 bateladas, juntamente com a retirada da fração pesada da peneira.

4.3.2.4. Lavagem e descontaminação

A fração leve foi lavada e descontaminada em tanque idêntico ao utilizado na etapa de separação densitária, mas sem a peneira de retenção da fração pesada. A água de lavagem e descontaminação foram preparadas com 0,02% em volume de tensoativo comercial.

A finalidade do tensoativo foi a de aumentar a eficiência na limpeza da superfície da fração leve obtida na separação com água.

A quantidade de material em cada batelada foi o suficiente para não ultrapassar 100 mm de espessura na superfície do tanque.

A agitação também foi realizada manualmente em duas etapas com duração de 10 minutos cada uma e com dois intervalos de 5 minutos de repouso, entre as duas agitações e após a segunda agitação. Após o segundo repouso, o material foi retirado manualmente e acondicionado em sacos de rafia.

Verificou-se a existência de material polimérico moído com densidade maior do que $1,0 \text{ g/cm}^3$ na fração leve. Este material, durante a lavagem com tensoativo se depositou no fundo do tanque, separando-se da fração leve. Os motivos de não

destes materiais não terem sido separados apenas com água podem ser gordura dos alimentos aderidos à superfície e/ou bolhas de ar.

4.3.2.5. Secagem e aglutinação

O processo de secagem e adensamento foi realizado em um mesmo equipamento denominado de adensador.

Foi utilizado um adensador Marca Seibt Modelo As 30/500, com duas facas móveis e duas fixas, motor de 30 CV e 1700 rpm. O equipamento é equipado com sistema de descarga acionado pneumaticamente. A capacidade de carga utilizada foi de aproximadamente 7,0 Kg de material moído e úmido, por batelada.

O tempo de aquecimento até o início da evaporação da umidade contida no material, em média, foi de 10 minutos.

Após a evaporação da umidade o material desprende gases resultantes da decomposição, provavelmente, das tintas de impressão e de outras contaminações que não foram retiradas pela lavagem e descontaminação.

O operador do equipamento usou EPI (equipamento de proteção individual) como luvas, máscara para gases e óculos de segurança. Cada batelada durou em média 25 minutos e as emissões gasosas continuaram até a etapa final de aglutinação e descarga. Abaixo é mostrada a fração leve aglutinada, isto é, a FP preparada para a etapa de processamento por extrusão (Figura 4.11).

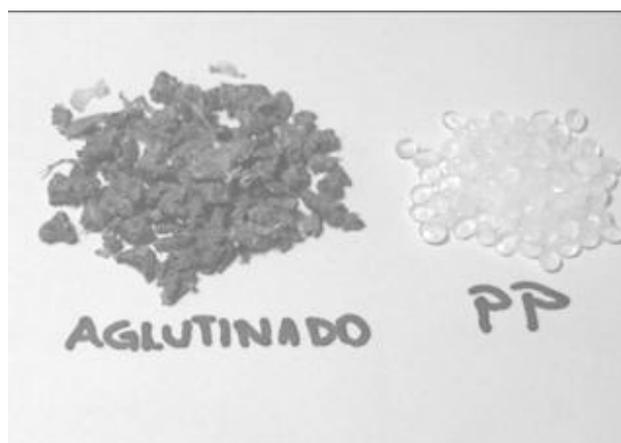


Figura 4.11 – Fração leve aglutinada comparada com grânulos de PP virgem.

Ainda, a Figura 4.11 evidencia a variabilidade de formas aglomeradas obtido no processo de adensamento da fração leve.

4.3.3. Resultados e discussão

O objetivo de dispor a FP do RT em condições de ser processada em equipamento de mistura de termoplástico tipo extrusora foi alcançado.

Características como a composição do RT quanto ao tipo de resinas, a relação flexíveis/rígidos, a presença de contaminantes orgânicos como gorduras, a presença de itens expandidos em PS, foram determinantes para a composição da seqüência geral apresentada na Figura 4.10 para a realização do processo de tratamento do rejeito.

Entretanto, verificou-se a existência de material mais denso do que a água pura, contaminando a fração leve e identificado na lavagem e descontaminação em solução aquosa com tensoativo.

Esta contaminação pode estar relacionada à baixa densidade aparente de alguns filmes multicamadas constituídos de poliolefinas, PET e alumínio, associada à adsorção de gorduras e bolhas de ar.

Outro resultado importante está relacionado ao comportamento da fração leve durante a secagem e adensamento, realizada no adensador. A formação de gases decorrente do processo de aquecimento das resinas acima, no mínimo, da temperatura de fusão do PEBD (em torno de 115 – 120 °C), indica a existência de degradação de materiais.

A evolução destes gases pode ter origem na degradação termomecânica das resinas, dos contaminantes como gorduras e de papéis de etiquetas adesivas e, mais provavelmente, das tintas de impressão contidas nos filmes extrudados (29,8%) dos filmes identificados como PP, conforme Figura 4.5.

A evolução de gases no adensador prolongou-se até a descarga do material aglutinado, portanto, indicando a provável reincidência durante o processo de extrusão da FP aglutinada.

Quanto ao material aglutinado, a mistura de resinas com diferentes temperaturas de fusão implicou em elevada variabilidade de formas de aglutinados, conforme Figura 4.11.

Esta variabilidade de formas pode implicar em significativa variabilidade no fluxo do material pelo funil de alimentação da extrusora, bem como na vazão pela matriz da mesma.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DAS MISTURAS FP/EPR E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ

5.1. Considerações iniciais

Conforme foi apresentado no item 3.6, as propriedades mecânicas de plásticos misturados oriundos de RSU não apresentam boas propriedades mecânicas

Entretanto, Schubert (1996) aponta para a técnica de separação densitária como forma de obtenção de uma fração leve e outra pesada. A fração leve dos plásticos misturados é constituída basicamente por poliolefinas e permite o desenvolvimento de plantas cujos produtos processados possuem boas propriedades mecânicas.

Conforme o autor, medidas das propriedades da fração leve podem ser mais consistentes quando comparadas com as obtidas com a fração total. Entretanto, o melhoramento na tensão e alongação na ruptura é variável, alterando-se com a composição do resíduo e com a eficiência das técnicas envolvidas na separação e descontaminação.

Vezzoli et al (1993) mostraram que ocorre melhoramento nas propriedades do alongamento e de impacto da FP separadas dos RSU misturados, Entretanto, houve substancial redução no modulo de elasticidade.

Para o autor, os resultados sobre a resistência ao impacto, apesar de terem apresentado um desempenho melhor na FP do que na mistura total, ainda deixam muito a desejar quanto à aplicabilidade.

No item 3.3, Lemmens (1996) aponta para o uso de compatibilizantes como um caminho importante para ampliar o intervalo de aplicações de misturas de plásticos pós-consumo, pois promove melhorias nas propriedades mecânicas e permite evitar os custos elevados com os processos de tratamento envolvendo as técnicas de separação.

Bartlett et al (1982), Hope et al (1994) Blom et al (1995), Obieglo & Romer (1996) sugeriram em seus trabalhos vários compatibilizantes para o uso na reciclagem de termoplásticos quando os resíduos são ricos em PP e/ou PE.

O grupo de compostos apontado pelos autores possui características elastoméricas. São eles: EPDM, EPR, SBS, SEBS ou EVA.

Tang e Huang (1994) verificaram o efeito do compatibilizante EPR em blenda PP/PEAD 75/25 onde ocorreu a redução do raio médio da fase dispersa e melhorou a sua distribuição.

Os resultados obtidos na caracterização da fração leve realizada no Capítulo 4 indicam uma FP constituída por uma matriz de PP com as resinas PEAD e PEBD dispersas.

Zakin et al (1966) identificou tanto as temperaturas de fusão como as respectivas Tg para blendas de PEAD/PP de forma separadas, indicando a imiscibilidade.

Dependendo das condições de misturas, algum grau de interpenetração, entretanto ocorre (Kryszewski et al,1973).

Quanto às blendas, Kukaleva et al (2003) analisaram diversos trabalhos sobre a miscibilidade da blenda PEAD/PEBD na fase amorfa solidificada e identifica que os resultados contraditórios se devem ao fato de que a miscibilidade deste sistema é fortemente dependente das características das ramificações e das concentrações destas.

Entretanto, Cho et al (1998) evidenciaram que apesar do fato de não haver co-cristalização em blendas de PEAD/PEBD e PEBDL/PEBD, estas blendas são amplamente utilizadas, principalmente, em extrusão de filmes tubulares e de chapas, devido a miscibilidade na fase amorfa de ambas.

Prasad (1998) em seu trabalho confirmou a separação grosseira da fase cristalina de blendas de PEBDL/PEBD.

Cho et al (1998) também identificou a miscibilidade tanto da fase amorfa quanto da fase cristalina da blenda PEAD/PEBDL.

No item 3.4, foi apresentado o modelo de Tang e Huang sobre o comportamento de compatibilizantes em blendas imiscíveis e a influencia da concentração do compatibilizante tanto na força de adesão entre as fases imiscíveis como na dispersão das mesmas, conseqüentemente, alterando significativamente as propriedades da blenda.

A preparação de blendas pode ser realizada por mistura mecânica, dissolução em co-solvente, mistura de polímeros na forma de emulsão (látex) ou pó e pelo uso de monômeros como solvente.

Por razões econômicas, a mistura mecânica prevalece. Ainda, os misturadores mecânicos podem ser do tipo contínuo ou em batelada. Dentre os

misturadores contínuos, os sistemas por extrusão são os mais utilizados. As extrusoras podem ser monoroscas ou dupla-rosca (Utracki, 1989).

5.2 Processo de mistura e homogeneização

5.2.1. Justificativa e objetivos

Com a intenção de melhorar o desempenho quanto às propriedades mecânicas da FP obtida na etapa de tratamento do RT oriundo de CT (Capítulo 4) e com base nos trabalhos dos autores citados no item 5.1, o compatibilizante EPR foi misturado em baixas e médias concentrações.

O objetivo desta etapa foi o de realizar a mistura e homogeneização em misturador contínuo tipo extrusora monorosca.

O material de entrada do processo foi a FP adensada obtida no tratamento do rejeito. O material processado resultou em grânulos da FP homogeneizada e compatibilizada com diferentes concentrações de EPR.

5.2.2. Materiais, método e equipamento

O compatibilizante EPR utilizado foi fornecido pela empresa DSM SA e suas propriedades são apresentadas na Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1 - Características do copolímero randômico EPR

| Características Resina Keltan® 3200 A | Valor |
|--|---------------|
| Conteúdo de Etileno (% em massa) | 50 |
| Massa Molecular Média (Mw) | 145.000 g/mol |
| Polidispersão | 2,0 |

O processo de preparação das amostras compatibilizadas foi realizado no laboratório de desenvolvimento da Ipiranga Petroquímica S.A., onde foi utilizada uma extrusora Marca Leonard, modelo Extruder M21B Granulation.

Seu conjunto de aquecimento é constituído de 04 (quatro) zonas controladas por termopares. O conjunto plastificado possui rosca com diâmetro de 16 mm e com matriz para monofilamento com controle de pressão e temperatura da massa fundida.

O sistema de resfriamento do espaguete é realizado com calha de água e possui medição de temperatura através de termopar.

Tanto a rosca plastificadora quanto o puxador/picotador possuem controle de velocidade por inversor de frequência.

Não foram utilizadas telas para filtragem do fundido, tendo em vista que estes materiais apresentam uma quantidade razoável de impurezas, apesar do processo de limpeza.

O uso de telas filtro implica na necessidade de trocá-las sempre que ocorrer a instabilidade no processo e queda de produtividade devido ao acúmulo de contaminantes nas telas.

Além disso, com o entupimento das telas aumenta a pressão da massa fundida na região de transporte de fundido, conseqüentemente há aumento no processo de homogeneização do material. Para evitar que as amostras sejam produzidas com diferentes graus de homogeneização, as telas foram retiradas durante o processo de mistura.

As amostras foram preparadas conforme Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2 – Composição das amostras da FP

| Identificação da amostra | % em massa de EPR adicionado à FP |
|---------------------------------|--|
| B ₀ | zero |
| B ₁ | 1,0 |
| B ₂ | 2,0 |
| B ₃ | 3,0 |
| B ₅ | 5,0 |
| B ₁₀ | 10,0 |
| B ₁₅ | 15,0 |

5.2.3. Resultados e discussão

O processamento por extrusão para a mistura e homogeneização foi estabilizado nas seguintes condições (Tabela 5.3):

A produção de cada amostra extrudada e homogeneizada foi de 3,5 Kg. Durante a produção houve a geração de gases na saída da matriz, mas não o suficiente para desestabilizar o processo de extrusão.

Tabela 5.3 Condições de processamento para mistura e homogeneização das amostras

| Variável de processamento | Faixa de trabalho |
|---|-------------------|
| Temperatura Zona 1 (alimentação) | 190 °C |
| Temperatura Zona 2 (plastificação) | 190 °C |
| Temperatura Zona 3 (junto à matriz) | 190 °C |
| Temperatura Zona 4 (matriz) | 190 °C |
| Pressão da massa fundida na matriz | (20 – 23) bar |
| Temperatura da massa fundida na matriz | (190 – 191) °C |
| Velocidade angular da rosca | 60 rpm |
| Corrente desenvolvida no motor de acionamento | (1 – 1,5) A |
| Velocidade angular do puxador/picotador | 115 rpm |
| Temperatura da água na calha de resfriamento | (30 – 32) °C |

Entretanto, os grânulos apresentaram intensa porosidade. A porosidade não se desenvolveu intensamente na superfície do espagete, pois esta se mostrou irregular, mas sem muitos poros, conforme Figura 5.1 abaixo.



Figura 5.1 - Corte transversal do espagete mostrando a porosidade

Os grânulos se apresentaram com intensa irregularidade quanto à forma desenvolvida no processo de granulação (Figura 5.2).



Figura 5.2 – Grânulos da FP extrudada comparados com PP virgem

Esta irregularidade se deve ao fato de que o sistema de resfriamento não permitiu controle (somente a medição) da temperatura da água e nem da extensão da calha, o que implica em dificuldades no controle e otimização da taxa de resfriamento do espaguete.

Desta forma, o mesmo chegava ao picotador com temperatura inadequadamente elevada. O problema foi reduzido com a adaptação de um picotador adicional posicionado a uma maior distância, de forma que o espaguete passou a alcançar o picotador mais resfriado. As condições de processabilidade não se alteraram com as diferentes concentrações de EPR das amostras, com exceção da corrente desenvolvida no motor de acionamento, a qual teve pequeno acréscimo de 0,5 Ampére a partir da amostra B₁₀.

5.3. Determinação do índice de Fluidez

5.3.1 Justificativa e objetivos

Após a etapa de homogeneização e compatibilização das amostras da FP, esta foi submetida ao ensaio para determinação do índice de fluidez.

O objetivo a ser alcançado com a determinação do índice de fluidez é o de caracterizar o comportamento da massa fundida sob condições semelhantes de processabilidade – temperatura e deformação.

O comportamento da fluidez das amostras com e sem compatibilizante preparadas nesta etapa permitiu definir não só o tipo de PP a ser utilizado como resina de comparação, mas também estabeleceu informações sobre o provável comportamento das amostras no processo de preparação dos corpos de prova moldados por injeção.

Com o comportamento em fluxo do PP e das amostras da FP com e sem compatibilizante semelhantes, aumenta a probabilidade de que não haja grandes modificações das condições de processamento dos corpos de prova. Dessa forma, reduz-se a variabilidade nas propriedades resultantes destes em função das condições de processamento.

5.3.2 Materiais, método e equipamento

O índice de fluidez foi determinado conforme norma ASTM D 1238 método A e as condições utilizadas foram as mesmas utilizadas para o padrão PP PH 1310 fornecido pela empresa Ipiranga Petroquímica S.A, com IF 12,11 à 230 °C sob peso padrão de 2,16 Kg. O equipamento utilizado foi um plastômetro marca Ceast modelo Melt Flow Junior.

5.3.3. Resultados e discussão

O gráfico da Figura 5.3 abaixo apresenta a média dos índices de fluidez para as amostras em relação à pressão de injeção durante o processamento dos corpos de prova. A relação entre a pressão de injeção e o valor determinado para o índice de fluidez das amostras é comentado no item 6.2.

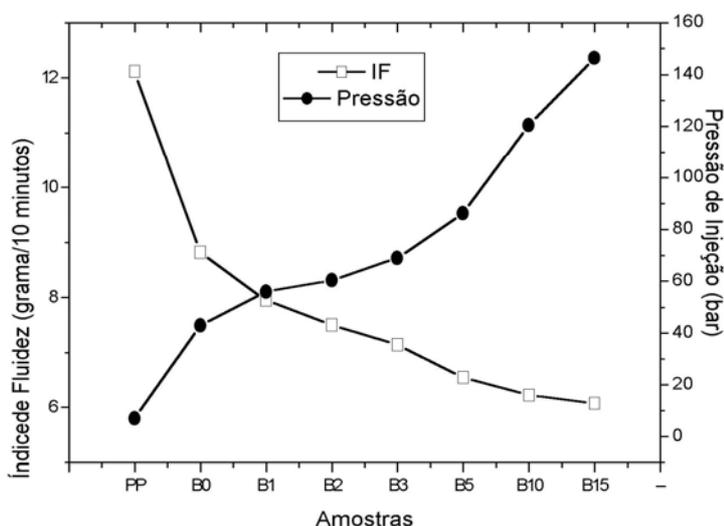


Figura 5.3 – Gráfico do índice de fluidez das amostras da FP e do PP e da pressão de injeção necessária para processar os referidos corpos de prova por injeção.

Verifica-se que a amostra B_0 (FP sem compatibilizante) apresenta um comportamento mais viscoso nas condições do teste do que o polímero de comparação (PP), onde a diferença entre o IF do PP puro para B_0 foi de ~30,0%.

Comparando-se B_0 com B_3 , isto é, a FP sem compatibilizante e com 3,0% de EPR, o aumento do índice de fluidez foi de ~ 20,0%.

Já a diferença do B_0 com B_{15} , onde foi adicionada a concentração mais elevada de EPR, ficou pouco acima de 30,0%.

Infere-se, portanto, que a adição de EPR aumentou o comportamento viscoso da FP (nas condições do teste). Para baixas concentrações do compatibilizante este aumento é de até ~20,0% e para moderadas concentrações atingiu ~30,0%.

CAPÍTULO 6

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

6.1. Considerações iniciais

Os corpos de prova para ensaios mecânicos de materiais poliolefínicos são produzidos por dois caminhos: moldagem por compressão e moldagem por injeção.

Quando a resina desenvolve forte orientação preferencial, a moldagem por compressão é preferida em relação à moldagem por injeção. Este é o caso das resinas de PEAD, enquanto que PP é preparado por injeção.

Para produzir corpos de prova por compressão deve-se ter o cuidado para que a espessura da placa obtida esteja de acordo com a norma. Quando se trabalha com grânulos regulares e sem porosidade as dificuldades de obtenção da placa, conforme as especificações, são menores do que quando se trabalha com grânulos heterogêneos quanto à forma e de elevada porosidade.

Lemstra e Kirschbaun (1984) enfatizam que, além do amplo espectro de propriedades exibidas pelos materiais poliolefínicos em geral, os resultados podem ser afetados pelo procedimento de preparação dos corpos de prova e pelos métodos utilizados para a obtenção das medidas de compatibilidade mecânica do PEAD e de PP.

Thomas e Pfaendner (1994) mostraram que o efeito de diferentes parâmetros de processamento sobre as propriedades mecânicas dos termoplásticos misturados pós-consumo é significativo e pode estar relacionado entre as causas do amplo intervalo de resultados sobre estas propriedades apresentados na literatura científica.

6.2 Processo de moldagem por injeção

6.2.1. Justificativa e objetivos

Devido ao fato de que a matriz da FP é constituída de PP, optou-se pelo processo de moldagem por injeção para a produção dos corpos de prova.

Outro fator que também foi levado em consideração é a elevada heterogeneidade quanto à forma dos grânulos obtidos na etapa de mistura e da elevada porosidade desenvolvida (Capítulo 5).

Entretanto, os parâmetros de processo na moldagem por injeção podem variar significativamente quando há variações na viscosidade da resina nas condições de processamento. Foi verificado que as amostras possuem diferentes IF (Figura 5.3).

Para que a velocidade de injeção seja mantida constante a uma dada temperatura da massa fundida, o aumento de viscosidade das amostras deve ser acompanhado pelo aumento da pressão de injeção.

Desta forma, a pressão atingida na cavidade do corpo de prova no momento da injeção tem a tendência de se manter com menor variabilidade quando a temperatura do molde for constante.

O objetivo desta etapa foi o de produzir corpos de prova para os ensaios mecânicos com o mínimo de influência da metodologia de preparação.

6.2.2 Materiais, método e equipamento

Os corpos de prova para a determinação das propriedades mecânicas foram moldados em injetora marca Romi modelo 100R Controlmaster 6, com unidade de injeção Euromap 366, rosca de plastificação 40 mm, relação L/D=20, 04 (quatro) zonas de controle de temperatura na rosca e uma no bico de injeção. Pressão máxima de injeção de 1439 bar e força de fechamento de 100 toneladas. O equipamento pertence ao Laboratório de Transformação do CEFET/RS.

O molde utilizado apresenta multicavidades onde são injetados corpos de prova para tração, flexão e impacto. Os corpos de prova para ensaios de tração são do Tipo I (plásticos rígidos e semi-rígidos) conforme Norma ASTM D 638.

Os corpos de prova para ensaio de impacto e flexão produzidos pelo molde são os indicados pela norma ASTM D 256 (resistência ao impacto Izod) e pela norma ASTM D 780 (resistência à flexão).

O referido molde possui um conjunto de canais de refrigeração para controle de temperatura, canais estes interligados a um sistema de refrigeração externo.

A temperatura na cavidade do molde foi monitorada através de pirômetro infravermelho manual marca Rayton modelo Raynger ST com resolução de 0,1^oC.

As condições de processamento foram inicialmente estabilizadas para a resina PP (PH1310). A ordem de produção dos corpos de prova foi: PP, B₀, B₁, B₂, B₃, B₅, B₁₀, B₁₅.

Entre cada mudança de amostra foi realizada a purga com 1,5 Kg da amostra seguinte e, após a purga, foram realizados os ajustes na pressão de injeção

e somente após trinta (30) ciclos (com preenchimento total da cavidade) foram produzidos 15 conjuntos de corpos de prova os quais foram enviados para o laboratório de caracterização do CEFET para a etapa de caracterização mecânica.

Abaixo é apresentado o quadro resumo das condições de processamento dos corpos de prova moldados por injeção (Tabela 6.1).

Tabela 6.1- Variáveis de processamento dos corpos de prova para PP e para as amostras da FP por injeção.

| Variável de processamento | Faixa de trabalho |
|-------------------------------------|-------------------|
| Temperatura Zona 1 (alimentação) | 210 °C |
| Temperatura Zona 2 (plastificação) | 210 °C |
| Temperatura Zona 3 (ponta da rosca) | 210 °C |
| Temperatura Zona 4 (bico) | 210 °C |
| Força de fechamento | 50 -60 ton |
| Tempo de ciclo | 71,0 s |
| Tempo de molde fechado | 40,0 s |
| Tempo de injeção | (1,3 – 1,5) s |
| Tempo de recalque | 15,0 s |
| Pressão de recalque | 26,0 bar |
| Temperatura do molde | (26,0 – 28,4) °C |

6.2.3. Resultados e discussão

A única variável de máquina a sofrer alteração foi a pressão hidráulica de injeção, pois, com o aumento da viscosidade das amostras, houve a necessidade de ser alterada esta variável de forma a manter constante a velocidade de injeção e o preenchimento completo da cavidade. A Figura 5.3 apresenta o gráfico de IF das amostras versus pressão de injeção.

Durante a troca de amostra entre o PP virgem e a amostra B₀ verificou-se que há grande quantidade de material agregado e não fundido na FP, conforme Figuras 6.1 e 6.2, obtidas dos corpos de prova.

Estes materiais que permaneceram no estado sólido durante a moldagem por injeção não foram eliminados durante o processo de mistura na extrusora, pois não foram utilizadas telas filtro na mesma.

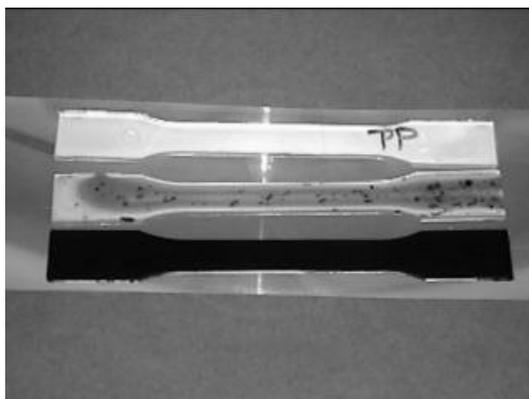


Figura 6.1 – Corpo de prova produzido com PP virgem e a amostra B_0 da FP, evidenciando as impurezas não fundidas contidas na FP. O corpo de prova superior (claro) é confeccionado com PP virgem e o inferior (escuro) é constituído pela amostra da FP pura

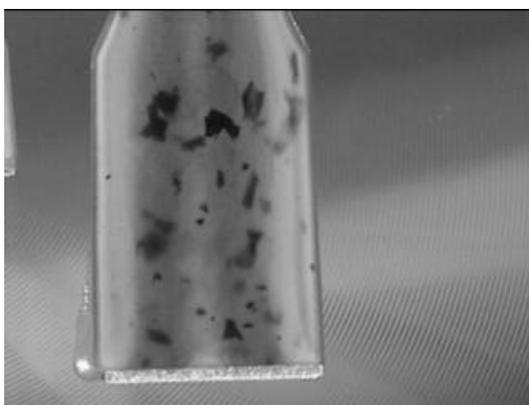


Figura 6.2 – Detalhe do corpo de prova produzido com PP virgem e a amostra B_0 da FP, evidenciando as impurezas não fundidas contidas na FP.

Estes materiais agregados podem também ser visto na superfície dos corpos de prova, conforme Figura 6.3 e 6.4 abaixo.

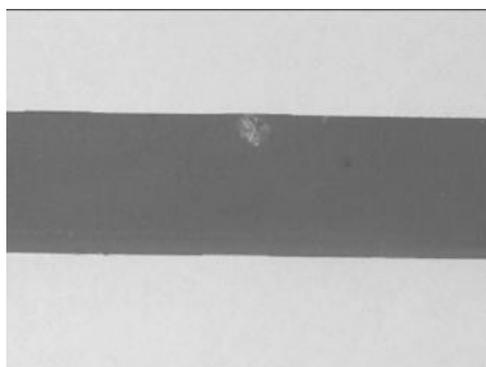


Figura 6.3 – Detalhe do corpo de prova produzido com a amostra B_0 da FP, evidenciando as impurezas não fundidas na superfície do moldado.



Figura 6.4 – Detalhe do corpo de prova produzido com a amostra B₀ da FP, evidenciando as impurezas não fundidas na superfície do moldado.

CAPÍTULO 7

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

7.1. Considerações iniciais

A reciclagem mecânica através do uso direto de plásticos misturados resulta produtos com baixa qualidade o que reduz a possibilidade de uso dos materiais obtidos por este caminho tecnológico.

Dentre as propriedades que limitam o uso de materiais reciclados misturados estão as propriedades mecânicas, principalmente o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto são as que apresentam níveis consideravelmente inferiores aos materiais virgens. (Breant, 1992).

Conforme Menges (1996), a razão para a redução nas propriedades mecânicas está relacionada, principalmente à imiscibilidade entre as resinas.

As amostras da FP foram preparadas com baixas concentrações (1,0%, 2,0% e 3,0%) e moderadas concentrações (5,0%, 10,0% e 15,0%) de compatibilizante EPR, com a intenção de melhorar as propriedades mecânicas.

Tall et al, (1998) apontam para o uso de elastômeros olefínicos (EPR e EPDM) em blendas PP e polietilenos como caminho para melhorar a resistência ao impacto, a qual decresce muito quando há mistura de polímeros incompatíveis.

Portanto torna-se importante avaliação destas propriedades e relacionar os resultados com um material polimérico virgem para comparação.

7.2 Determinação da resistência ao impacto Izod

7.2.1. Justificativa e objetivos

A adição EPR randômico em PP é hoje um dos métodos mais comuns para melhorar a resistência ao impacto do PP.

Este elastômero, quando forma uma fase borrachosa separada (Tselios, |1998), pode absorver deformações e a energia do impacto (Tall et al,1998). Neste caso, O EPR é considerado um modificador de impacto.

Entretanto ele pode agir como um compatibilizante para blendas imiscíveis de poliolefinas ternárias PP/PEAD/EPR (Moore, 1996), onde blendas ricas em PP apresentam partículas de PEAD circundadas por uma camada do elastômero EPR.

O objetivo deste teste é avaliar a evolução da resistência ao impacto de corpos de prova moldados por injeção da FP do RT do CT da Restinga e na qual foram adicionadas diferentes concentrações do elastômero EPR.

7.2.2. Materiais, método e equipamento

A avaliação do comportamento durante o impacto foi realizada através do teste de resistência ao impacto Izod – Método A, conforme norma ASTM D 256, onde o equipamento utilizado foi um aparelho para ensaio de impacto Marca Emic, modelo AIC-1, a energia nominal do pêndulo foi de 2,70 Joules $\pm 0,5\%$ e velocidade de impacto 3,45 m/s $\pm 0,02$ m/s.

O teste foi realizado no Laboratório de Caracterização e Controle de Qualidade do CEFET/RS. Para a execução do entalhe nos corpos de prova foi utilizada uma entalhadeira marca Emic. Os corpos de prova foram condicionados conforme norma por no mínimo 40 horas após o entalhe.

7.2.3. Resultados e discussões

A influencia da concentração do copolímero elastomérico randômico EPR na resistência ao impacto da FP é apresentada no gráfico da Figura 7.1 abaixo.

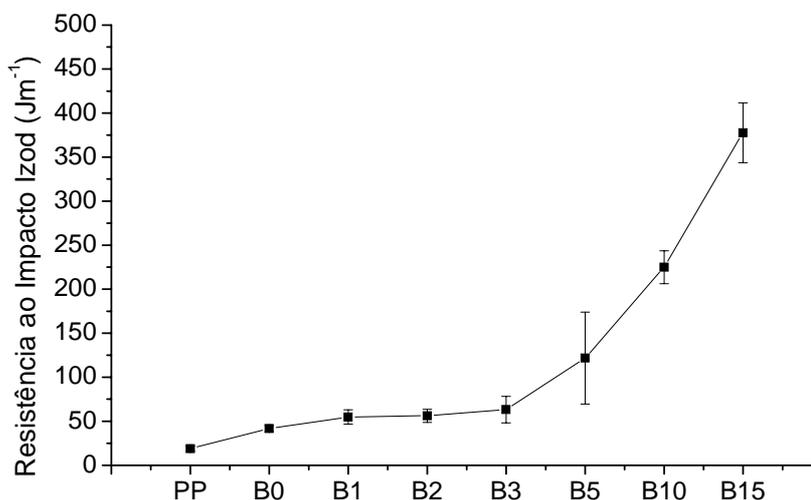


Figura 7.1 – Gráfico de resistência ao impacto Izod

Pela análise do gráfico da Figura 7.1, pode-se verificar que a resistência ao impacto da blenda produzida com a FP sem EPR superou o grau PP virgem em 2,2 vezes (19 Jm^{-1} para o PP e 42 Jm^{-1} para a amostra B0). O valor encontrado para a

resistência ao impacto do PP virgem situa-se na região considerada de baixa resistência, conforme pode ser visto pela Tabela 3.2.

Os resultados comparativos entre a FP sem compatibilizante e PP virgem não concordaram com Galeski et al (1984). Os autores verificaram que os valores das propriedades mecânicas para blendas PP/PEAD apresentam sinergia negativa, isto é, os valores destas propriedades desenvolvem-se abaixo da linha de conexão entre os valores para PP e PEAD puros.

Por outro lado, entretanto, de acordo com Blom et al (1995), a resistência ao impacto destas blendas pode ser maior do que a do PP puro, principalmente quando este for constituído por um grau com baixa resistência ao impacto, o que é o caso do PP utilizado neste trabalho como resina de comparação.

Outro aspecto a considerar é o efeito do PEBD sobre as propriedades. Devido ao fenômeno da oclusão do PEBD entre os esferulitos do PP, o qual pode provocar a quebra das oclusões em fases separadas aumentando a dispersão do polietileno na matriz, há aumento considerável das propriedades mecânicas como tração e impacto da blenda (Bartczak & Galeski, 1986).

Neste caso, a presença de PE melhorou significativamente a resistência ao impacto do PP, apesar das impurezas sólidas de diferentes tamanhos que correspondem a pontos de fragilidade.

A adição de EPR em baixas concentrações (até 3%) proporcionou um aumento na resistência ao impacto em torno de 50%. Entretanto, em moderadas concentrações, este aumento foi bastante significativo. Já com 5% a resistência ao impacto, praticamente triplicou, isto é, de 42 Jm^{-1} sem EPR atingiu 122 Jm^{-1} com 5% de EPR.

Da mesma forma, com 10% e 15% de EPR, os aumentos da resistência ao impacto foram na ordem de 5,4 e 9,1 vezes o valor da FP sem o copolímero. A resistência ao impacto atingiu em torno de 805% de aumento na maior concentração do copolímero.

7.3 Determinação da resistência a tração

7.3.1. Justificativa e objetivos

A separação da FP do rejeito termoplástico foi apontada Vezzoli et (1993) como um caminho para melhorar as propriedades de alongamento da fração de

poliolefinas separadas de RSU misturados. Entretanto os autores verificaram que esta melhora ocorre com um custo de substancial redução no módulo elástico.

Bartlett et al (1982) estudaram o efeito do EPR como compatibilizante de blendas de PP/PEAD, cujos corpos de prova foram preparados por extrusão e injeção e verificaram que a adição de 20% de EPR causou uma redução na resistência à tração e no módulo de elasticidade as custas de um substancial aumento na elongação na ruptura, não rompendo com 200% de elongação.

A adição de EPR para a formação de blendas ternárias PP/PEAD/EPR (Moore, 1996) indicam que o copolímero tende a circundar a fase PE dispersa na matriz de PP.

Em misturas PP/PEAD 70/30, Albano et al (1998) verificou a redução da fase dispersa PEAD quando foi adicionado 5% de compatibilizante EPR. Estes dois fatos são apontados pelo modelo de compatibilização de Tang e Huang (1994) como aspectos importantes para a melhoria das propriedades mecânicas de blendas imiscíveis.

7.3.2. Materiais, método e equipamento

Para a realização dos ensaios de tração foi utilizado um equipamento universal marca EMIC Modelo Linha DL com célula de carga de 20 KN. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D 638. Os corpos de prova para ensaios de tração são do Tipo I (plásticos rígidos e semi-rígidos) conforme Norma ASTM D 638.

Os corpos de prova obtidos por injeção foram condicionados à temperatura de 23 ± 2 °C durante, no mínimo, 40 horas após a injeção.

As dimensões dos corpos de prova foram mensuradas com micrômetro digital marca Digimess com precisão de 0,001 mm e paquímetro analógico marca Digimess com precisão de 0,02 mm.

Foram ensaiados 09 (nove) corpos de prova para cada amostra da FP e 06 (seis) corpos de prova para o PP virgem. As fotografias foram obtidas com câmera filmadora digital Marca Sony, modelo 700, com recurso de aumento de imagem de até 25 vezes.

7.3.3. Resultados e discussão

Como pode ser verificado nos relatórios de ensaio constante no Anexo 2, os resultados das propriedades de tração como módulo de elasticidade, tensão no escoamento e alongamento no escoamento apresentaram baixa variabilidade para todas as amostras, inclusive para a resina comparativa.

Entretanto, o mesmo não ocorre com os resultados da tensão na ruptura e no alongamento na ruptura, onde apresentaram uma amplitude de resultados elevada em todas as amostras das blendas.

Desta forma, a curva tensão x deformação será representada pela curva mediana entre os ensaios de cada amostra, pois a mesma não sofre influência dos valores muito elevados ou muito baixos dos resultados.

Entretanto, como são duas propriedades afetadas pela variabilidade no mesmo rol de dados, há a probabilidade de que haja uma ou duas curvas medianas para expressá-las.

Quando as duas propriedades apresentarem em um mesmo ensaio os respectivos valores medianos, a curva tensão x deformação do ensaio mediano será representativa de todas as propriedades.

Por outro lado, quando isto não ocorre, torna-se impossível definir qual dos ensaios será considerado o ensaio mediano representativo de todas as propriedades. Uma das duas propriedades afetadas pela variabilidade não terá sua representatividade na curva mediana e deve-se optar pelo ensaio mediano que melhor concorde com os resultados medianos das propriedades com comportamento de baixa variabilidade.

Assim, as curvas medianas para as amostras B0, B1, B3, B5, B10 e B15 não apresentam a representatividade de uma das duas propriedades de elevada variabilidade; enquanto que a amostra B2 tem sua representatividade completa.

Para a resina comparativa, a curva média foi possível de ser obtida, pois a baixa variabilidade não afetou os resultados médios entre os ensaios.

A análise dos resultados ficou dividida em duas partes: a primeira aborda o comportamento das amostras durante o ensaio de tração, enquanto que a segunda parte apresenta um estudo comparativo entre as propriedades de tração.

7.3.3.1 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra de PP virgem

A Figura 7.2 apresenta a curva média tensão x deformação para o PP PH 1310. O comportamento desta resina é característico de um plástico dúctil com região denominada de estiramento a frio (*cold drawing*). A Figura 7.3 apresenta o corpo de prova em diferentes estágios da curva média tensão x deformação apresentada na Figura 7.2, I – X.

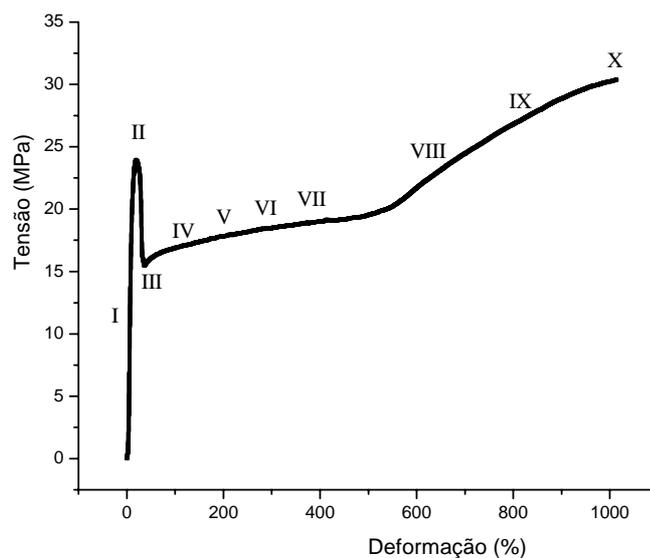


Figura 7.2 – Gráfico Tensão x Deformação para PP virgem

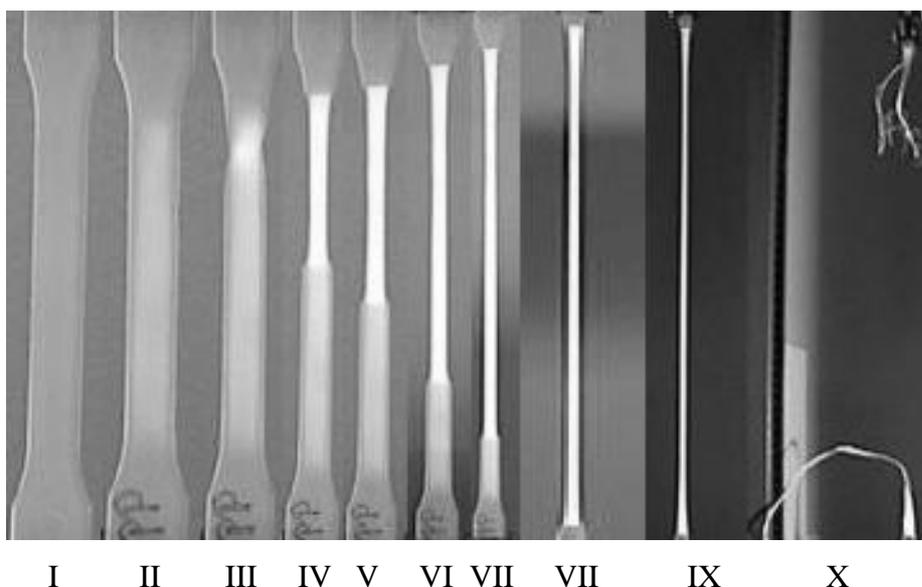


Figura 7.3 – Corpo de prova do PP virgem em diferentes estágios de deformação

Na região I da curva, o aumento da tensão com a deformação aplicada ocorre de forma aproximadamente linear (Lei de Hooke). Nesta região o PP comporta-se como um sólido elástico cuja deformação é reversível.

Com o aumento da deformação, a curva média tensão x deformação apresentada na Figura 7.2 torna-se não-linear, isto é, ocorreu uma redução na taxa de aumento da tensão (região II), evidenciando o início do escoamento no material (deformação plástica).

A tensão no início do escoamento é denominada de tensão de escoamento e, neste caso, coincide com um ponto de máximo na curva média tensão x deformação.

Conforme Menges e Osswald (1995) na tensão de escoamento do PP ocorre microfissuras nas interfaces entre esferulitos vizinhos.

A formação de microfissuras, também chamada de tensão de esbranquiçamento (Menges & Osswald, 1995), é um processo irreversível, causando uma deformação permanente no corpo de prova. Este nome se deve ao fenômeno do esbranquiçamento do PP, o qual pode ser observado na Figura 7.3, II.

Após atingir a tensão de escoamento, a deformação ocorre com lenta redução da tensão até aproximadamente 27%. Este detalhe, o qual não pode ser facilmente analisado no gráfico da Figura 7.2, devido à escala, é apresentado no gráfico da curva média parcial da Figura 7.4 abaixo.

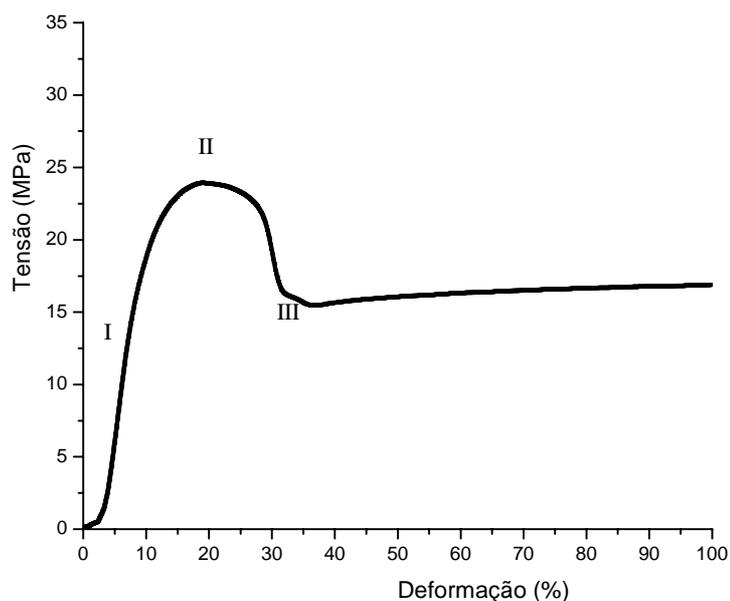


Figura 7.4 – Gráfico parcial Tensão x Deformação para PP virgem

Acima de aproximadamente 27% de deformação, ocorre uma queda acentuada na tensão com o estiramento aplicado e que pode ser identificada na região III da Figura 7.4 e equivale à Figura 7.3, III; isto é, ocorre uma redução na rigidez do PP.

Esta queda da tensão se deve à deformação plástica do corpo de prova e que é acompanhada pelo surgimento de uma região de estricção denominada doravante de pescoço, conforme pode ser verificado na Figura 7.3, III.

Há dois caminhos nos quais um pescoço pode ser iniciado. Primeiro, se a seção transversal do corpo de prova não for uniforme, a região com menor seção transversal estará sujeita à maior tensão verdadeira, e, portanto, atingirá o ponto de escoamento antes de qualquer outra região do corpo de prova.

Secundariamente, uma flutuação nas propriedades do material também pode causar uma redução localizada na tensão de escoamento de uma determinada região, de forma que esta atinja o escoamento a uma menor carga aplicada do que outras regiões.

Quando uma região particular atingir sua tensão de escoamento, fica mais fácil a propagação da deformação plástica, pois há uma menor tensão de escoamento do que em outras regiões do material.

Esta propagação do pescoço originado na região III da Figura 7.2 pode ser verificada durante todo o intervalo compreendido pelas regiões IV-VII, onde a tensão sofreu pequena elevação. O fenômeno da propagação do pescoço pode ser acompanhado pela Figura 7.3, IV-VII.

A uma deformação plástica em torno de 400 %, ocorreu o aumento na rigidez do material. Neste valor de deformação, o pescoço já tinha percorrido toda a extensão do corpo de prova, iniciando a região denominada de região de estiramento à frio (*cold drawing*), onde a deformação é acompanhada pelo aumento significativo da tensão. Este processo corresponde às regiões VII-IX da curva média tensão x deformação (Figura 7.2) e Figura 7.3 VII-IX.

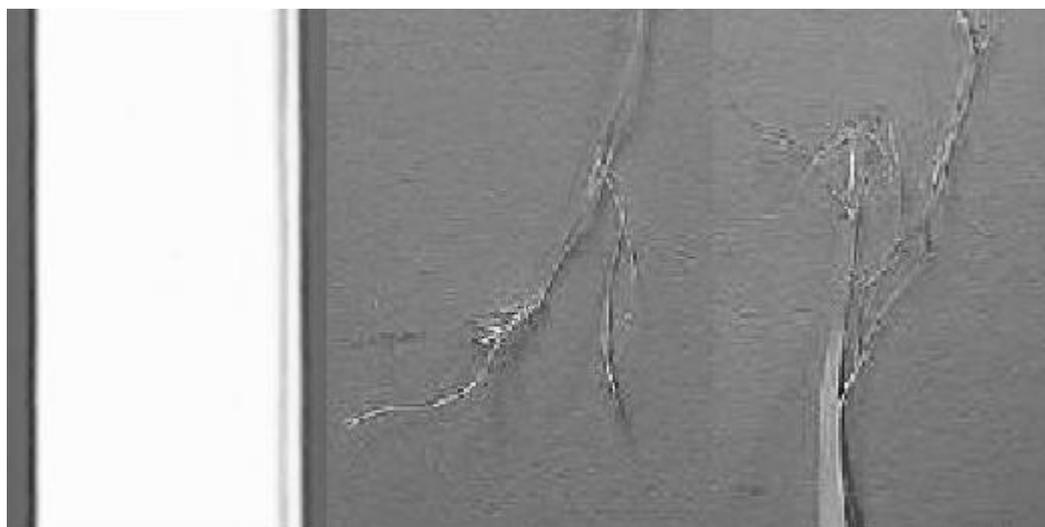
O aumento da tensão na região de estiramento à frio tem duas possíveis fontes. A primeira corresponde ao alinhamento molecular e a segunda está relacionada às mudanças na morfologia das estruturas cristalinas induzidas pela deformação.

Este aumento na tensão com a deformação na região de estiramento a frio se desenvolveu de forma a atingir a barreira energética necessária para o rompimento do corpo de prova, o qual ocorreu na região X da Figura 7.2 e é mostrado pela Figura 7.3 X.

Pela Figura 7.5 II-III abaixo pode ser verificado que a região de fratura do corpo de prova de PP identifica a presença de muitas fibras, as quais são causadas pelo estiramento.

Também pode ser verificado que antes da fratura não surgiu nenhum efeito visual que identificasse a região em que a mesma ocorreria (Figura 7.5 I).

Para a obtenção das imagens como a apresentada pela Figura 7.5 I foi utilizada uma fonte de luz intensa e próxima ao objeto de forma a se obter qualquer efeito sobre pequenas fissuras que possam ocorrer no material.



I

II

III

Figura 7.5 – Corpo de prova PP momentos antes e após a fratura

I : detalhe do corpo de prova estirado e sob efeito de intensa luminosidade

II e III : detalhes da região de ruptura do corpo de prova

7.3.3.2 Comportamento durante o ensaio de tração para a amostra de FP sem EPR – B0

A Figura 7.6 abaixo apresenta o comportamento mediano da FP sem o copolímero EPR submetida à tração. Pela análise da curva mediana tensão x deformação, o material apresenta característica dúctil com propagação de pescoço em mais de um ponto. Isto é, há a formação e propagação simultânea de mais de uma região de escoamento.

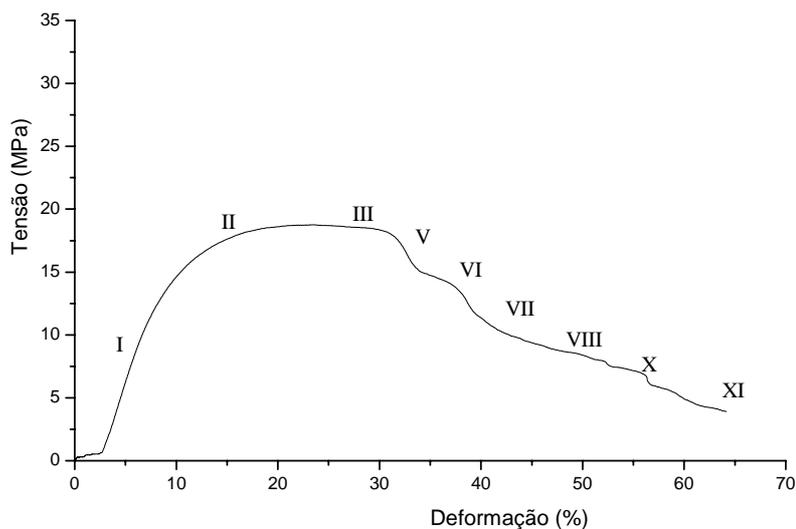


Figura 7.6 Gráfico mediano tensão x deformação para B0

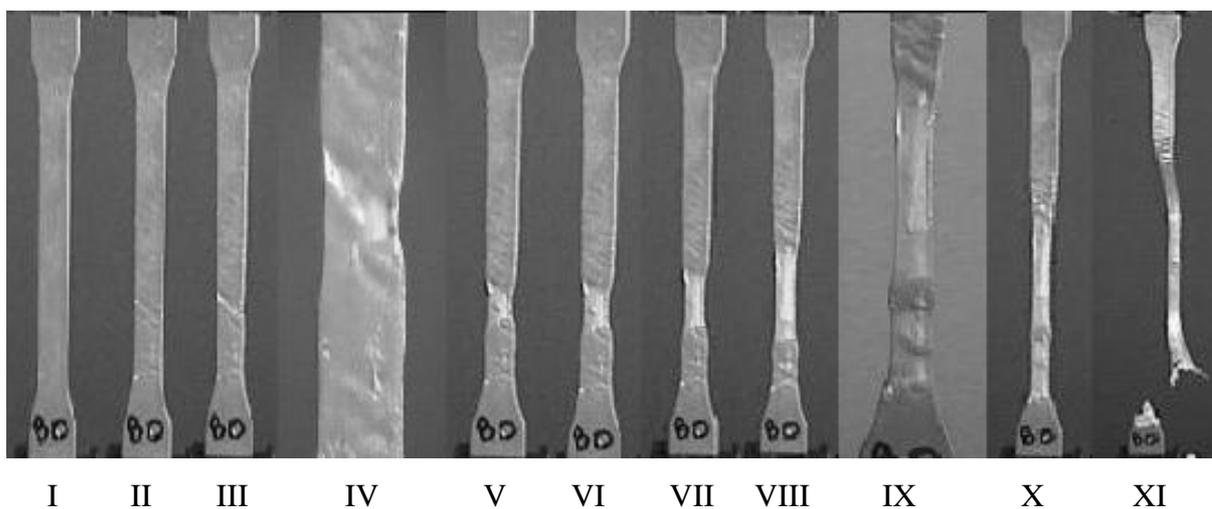


Figura 7.7 – Corpo de prova da amostra B0 em diferentes estágios de deformação

A curva mediana tensão x deformação da amostra B0 apresenta uma região de comportamento elástico aproximadamente linear (Lei de Hooke). Identificada como região I na Figura 7.5 e na Figura 7.6 I.

Diferentemente do que acontece com o PP no gráfico da Figura 7.2, a amostra B0 apresenta sua resistência à tração no escoamento (região II e III) e pode ser identificada pelas fotografias II e III correspondentes na Figura 7.6.

Além disso, a região de escoamento, ao contrário do comportamento do PP, se propaga até aproximadamente 27 % de deformação com a tensão praticamente constante. Após a região de escoamento III, a deformação ocorre com redução da tensão, entretanto de forma menos acentuada (região IV) do que para o PP.

A fotografia III tem sua região de formação do pescoço ampliada na fotografia IV da Figura 7.7. Neste detalhe pode ser verificado que a região de início do escoamento apresenta-se irregular, onde há a formação de pescoços secundários.

Esta irregularidade pode estar associada às impurezas sólidas tanto metálicas como poliméricas, e não fundidas ou filtradas durante a preparação da mistura (Figuras 6.1, 6.3, 6.4 e 6.4).

Estas impurezas sólidas podem promover flutuações nas propriedades do material de forma a causar redução localizada na tensão de escoamento em mais de uma região. Isto pode explicar as variações na tensão desenvolvida durante a deformação plástica do material e identificadas como as regiões V-VIII da curva mediana tensão x deformação e das fotografias V-VIII.

A fotografia IX apresenta um detalhe ampliado da região de propagação dos pescoços do corpo de prova (fotografia VIII). Verifica-se que há regiões em que a propagação do pescoço provocou níveis diferenciados de estiramento devido, provavelmente, à existência dos contaminantes sólidos.

Cabe observar que a deformação plástica através da propagação do pescoço na resina de comparação PP (regiões IV-VII da figura 7.2) não ocorreu com queda da tensão, pelo contrário, houve um pequeno acréscimo regular desta.

Entretanto, a deformação plástica da amostra B0 apresentou acentuada e irregular queda da tensão, conforme pode ser verificado pelas regiões VI-VIII e X da Figura 7.5 acima.

A formação simultânea de regiões de propagação da deformação, por si só não estabelece uma condição de redução da energia necessária para a deformação.

O rompimento irregular do material em regiões internas do corpo de prova devido à delaminação, o qual não é visível na fotografia X da Figura 7.6, pode explicar a queda acentuada e irregular da tensão durante a deformação plástica.

Em inspeção visual da região de ruptura do corpo de prova (fotografia XI da Figura 7.7), estes vazios foram identificados, conforme fotografia apresentada na Figura 7.8 abaixo

Outro aspecto importante deste processo de rompimento por delaminação está relacionado com a variabilidade elevada na tensão de ruptura, pois o programa do equipamento de ensaio de tração utilizado, apresentou dificuldades em identificar o momento de ruptura.



Figura 7.8 – Regiões de vazios internos do corpo de prova da amostra B0 rompido por delaminação.

A causa destes rompimentos por delaminação do material pode estar associada ao fenômeno típico resultante da incompatibilidade dos polímeros da mistura, a qual fica mais evidente na outra extremidade rompida do corpo de prova, mostrada na Figura 7.9 abaixo.

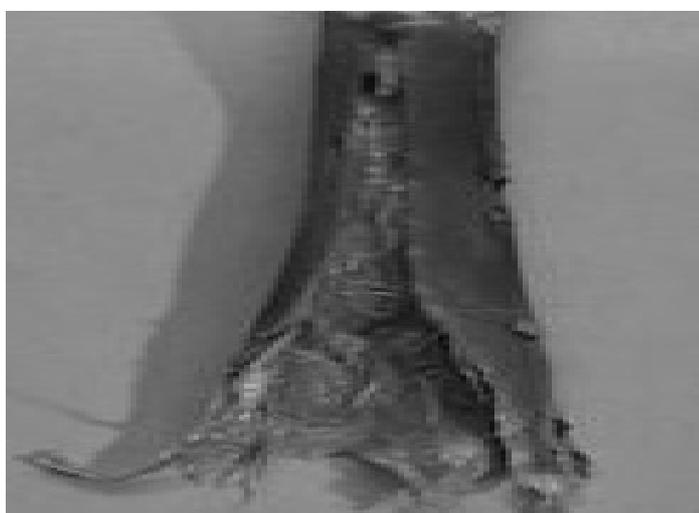


Figura 7.9 – Regiões de vazios internos do corpo de prova da amostra B0 rompida com áreas delaminadas

Em alguns ensaios, chegou mesmo a não acusar a ruptura apesar de que a mesma já tinha, na prática, ocorrido, mas com redução muito lenta da tensão. Tais ensaios foram descartados.

7.3.3.3 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B1

A curva mediana tensão x deformação da amostra B1 não tem representatividade quanto à propriedade do alongamento na ruptura. O valor mediano correto desta propriedade é 90 % e não 54 %, conforme é verificado na Figura 7.10 abaixo.

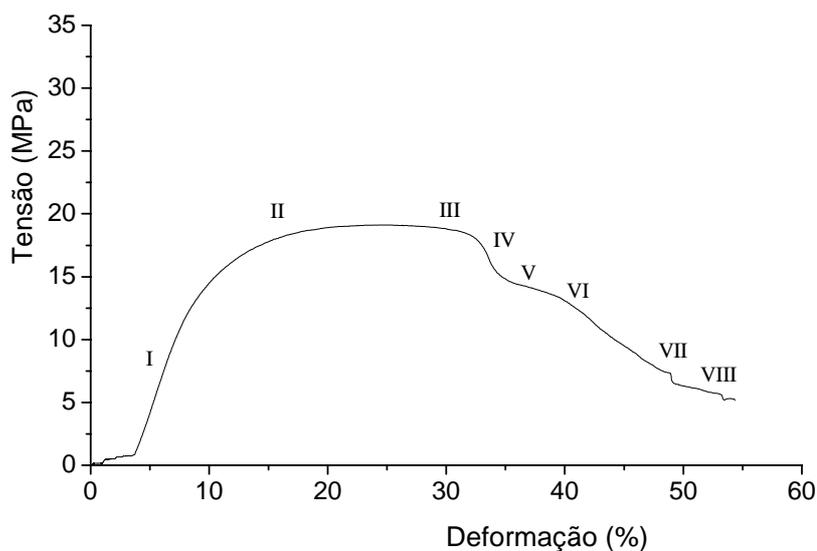


Figura 7.10 Curva mediana tensão x deformação para B1

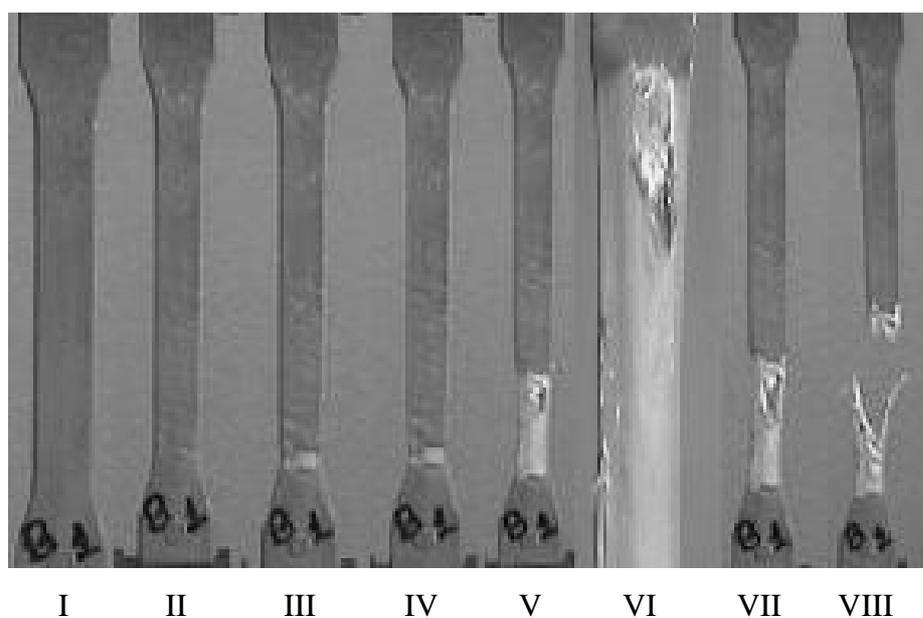


Figura 7.11 Fotografias do corpo de prova da amostra B1 em diferentes estágios de deformação

Pela análise da curva mediana tensão x deformação da amostra B1 (Figura 7.10) verifica-se que a mesma possui um comportamento muito próximo à curva apresentada para a amostra B0 quanto às regiões I-III.

Entretanto, a região de deformação no início do escoamento (II e III), na qual a tensão se manteve constante, se estendeu até aproximadamente 33%, isto é, um nível de deformação um pouco superior à apresentada pela amostra B0 nesta região. As fotografias I-III da Figura 7.11 correspondem aos respectivos estágios de tração destas regiões da curva da Figura 7.10 acima.

A deformação plástica desenvolvida entre as regiões III-IV da figura 7.10 corresponde à formação do pescoço e podem ser verificadas nas fotografias III-IV. Verifica-se que somente uma região de estricção foi formada.

Outra característica que foi também identificada na curva tensão x deformação da amostra B0 e que pode ser identificada em todas as curvas da amostra B1 (Anexo 2) foi o surgimento de uma região de queda mais acentuada da tensão na região VI da Figura 7.10.

Entretanto, pela análise do corpo de prova (fotografia V) correspondente na Figura 7.11, verifica-se que o provável motivo para esta queda de tensão não foi, aparentemente, o rompimento irregular provocado pela delaminação. A queda de tensão brusca foi principalmente devido à presença de impureza sólida, cujo detalhe pode ser melhor identificado na fotografia VI da referida figura.

Verifica-se ainda, que o rompimento do corpo de prova teve início a partir da região VII da curva, o que é evidenciado pela fotografia correspondente da Figura 7.11.

Desta forma, com a adição de 1% de EPR, a ruptura dos corpos de prova pode estar associada, mais provavelmente, às impurezas sólidas do material do que à delaminação; ao contrário da amostra B0, onde a delaminação é a causa mais evidente do rompimento dos corpos de prova.

Outro aspecto a ser diferenciado entre as curvas tensão x deformação das Figuras 7.10 e 7.6 está relacionado ao comportamento da tensão antes do rompimento. Na curva da Figura 7.10 a tensão apresenta uma redução da tensão mais irregular do que a apresentada pela curva da Figura 7.6. Este comportamento pode estar associado aos mecanismos diferenciados envolvidos na ruptura.

Em resumo, a diminuição da probabilidade do material B1 romper devido à delaminação pode estar relacionada ao efeito compatibilizante do copolímero EPR na mistura PP/PEAD/PEBD presente na amostra.

7.3.3.4 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B2

A curva mediana para a amostra B2 tem completa representatividade de todas as propriedades da tração, conforme Figura 7.12 abaixo.

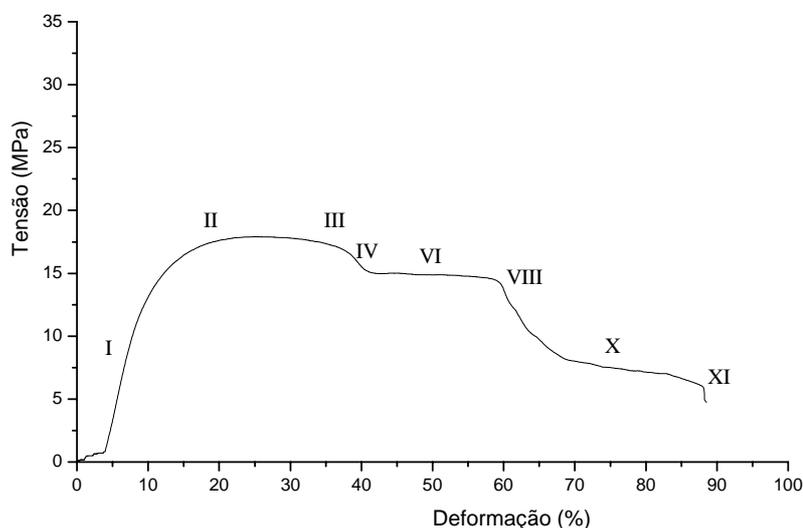


Figura 7.12- Curva mediana tensão x deformação para B2

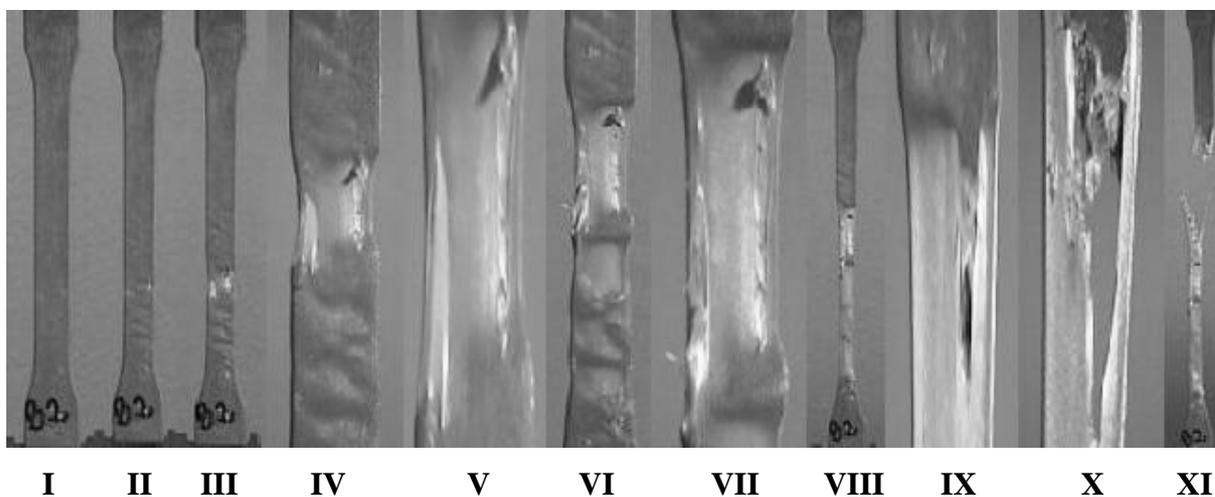


Figura 7.13 - Corpo de prova da amostra B2 em diferentes estágios de deformação

Comparando as curvas tensão deformação para as amostras B0 (Figura 7.6) e B1 (Figura 7.10) com a curva mediana para a amostra B2 (Figura 7.12), verifica-se que a região elástica manteve o comportamento linear.

Quanto à região de escoamento, há uma tendência de estabilizar a tensão até valores mais elevados de deformação. Este valor foi de aproximadamente 27%

para B0, 33% para B1 e 37% para B1 (região II-III da Figura 7.12 e fotografias correspondentes na Figura 7.13).

A formação da região de estricção se deu através de pescoços secundários, os quais podem ser identificados nas fotografias II, IV, VI e VIII da Figura 7.13, de forma análoga à amostra B0.

Por outro lado, como ocorreu na amostra B1, as fotografias IV-VIII evidenciam a influência das impurezas no processo de deformação plástica durante a propagação do pescoço primário.

Entretanto, devido à propagação das regiões de estricção secundárias, a região VI da curva mediana tensão x deformação da amostra B2 apresenta um maior intervalo de deformação plástica à tensão constante do que aqueles apresentados pelas amostras B0 e B1.

O rompimento da amostra B2 seguiu o mecanismo apresentado pela amostra B1, onde houve uma acentuada queda de tensão com a deformação (região VIII e X da Figura 7.12) devido ao colapso do corpo de prova em torno da impureza (fotografias IX-XI da Figura 7.13).

7.3.3.5 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B3

A curva mediana tensão x deformação da amostra B3 não tem representatividade quanto à propriedade tensão na ruptura. O valor mediano desta propriedade é 10,05 MPa e não 16,33 MPa, conforme é verificado na Figura 7.14 abaixo.

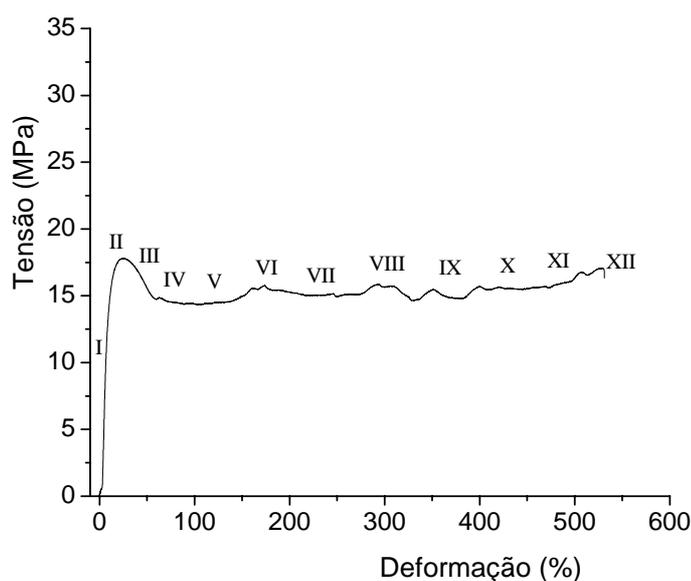


Figura 7.14- Curva mediana tensão x deformação para B3

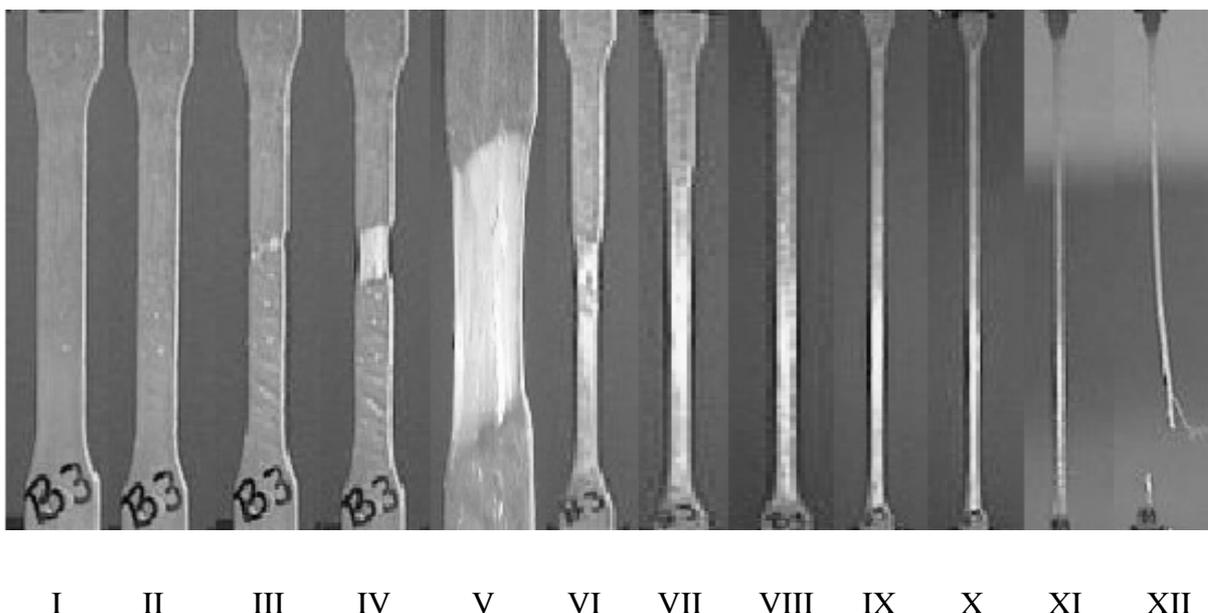


Figura 7.15 - Corpo de prova da amostra B3 em diferentes estágios de deformação

A análise comparativa das características entre as curva tensão x deformação do PP e a da amostra B3 (Figuras 7.2 e 7.14), bem como para as respectivas fotografias das Figuras 7.3 e 7.15, evidencia comportamentos sob tração bastante similares.

As diferenças se estabelecem pela formação de regiões de estricção secundárias as quais são absorvidas durante a propagação da região de estricção primária.

Este fato pode explicar a irregularidade na tensão em torno de um valor médio constante de 15 Mpa até a deformação em torno de 475%, correspondendo às regiões IV-IX da curva tensão x deformação (Figura 7.14) e às fotografias III, IV, VI, VII, VIII e IX (Figura 7.15).

Após este valor da deformação, onde a propagação do pescoço se apresentou completa, a tensão apresenta uma pequena tendência de aumento, (região XI-XII, Figura 7.14 e fotografias X-XI, Figura 7.15). Esta região foi interrompida pela fratura do corpo de prova na região XII da curva.

Para verificar se este comportamento tem similaridade ao comportamento da região de estiramento a frio identificado na curva para o PP (Figura 7.2), procedeu-se à análise do processo de ruptura do corpo de prova momento antes e após o mesmo.

Diferentemente do aspecto visual do corpo de prova da resina de comparação PP (fotografia I da Figura 7.5) momento antes da fratura, o corpo de

prova da amostra B3 apresentou evidências da região onde tal processo ocorreria (fotografia I-III da Figura 7.16).

As causas da fratura podem estar associadas tanto às impurezas sólidas do material, à delaminação devido ao efeito ainda incompleto da ação compatibilizante do EPR, quanto ao fato de que tenha sido atingida a barreira energética de resistência à tração na deformação plástica das cadeias poliméricas estiradas.

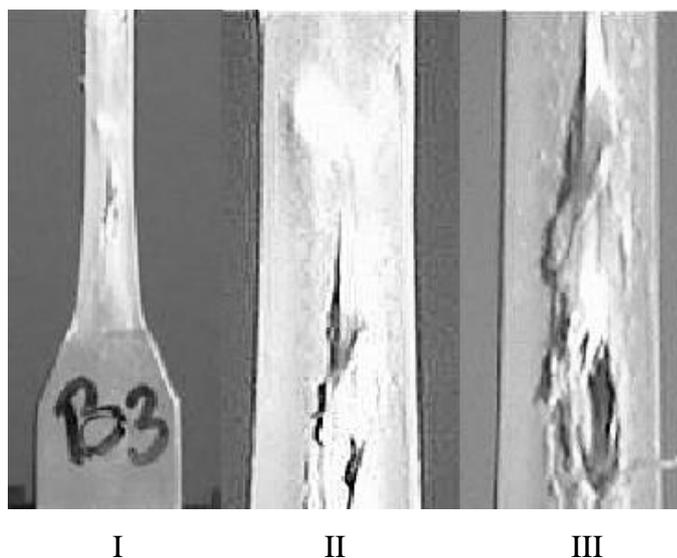


Figura 7.16 - Fotografias de detalhes do corpo de prova da amostra B3 correspondentes às regiões X e XII da curva tensão x deformação (Figura 7.14) e às fotografias X e XI da Figura 7.15

Na análise por inspeção visual da região onde ocorreu a fratura, pode-se verificar que as três causas são evidenciadas, conforme fotografias I e II da Figura 7.17. As fotografias mostram filamentos fibrosos rompidos por terem, provavelmente, atingido o limite de resistência ao estiramento, bem como partes que romperam devido ou à delaminação ou devido à partículas sólidas contidas no material.

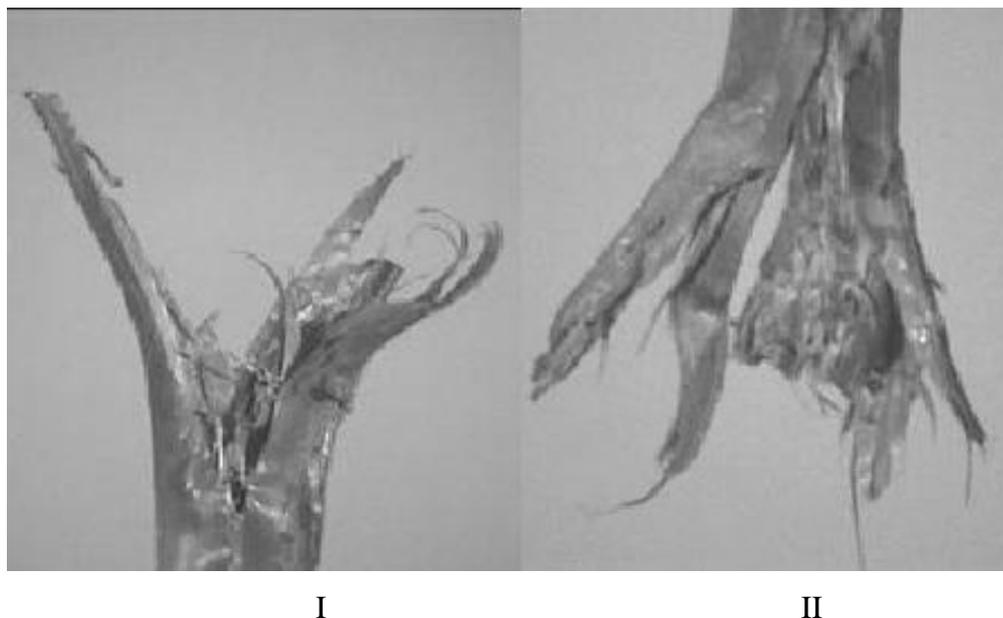


Figura 7.17 - Fotografias de detalhes dos corpos de prova da amostra B3 na região de fratura

7.3.3.6 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B5

A curva mediana tensão x deformação da amostra B5 não tem representatividade quanto à propriedade alongamento na ruptura. O valor mediano correto desta propriedade é 351% e não 415%, conforme é verificado na Figura 7.18 abaixo.

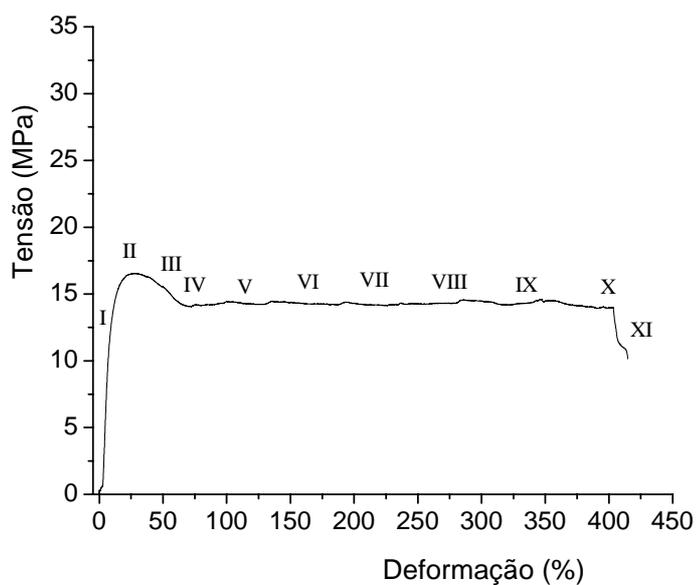


Figura 7.18 - Curva mediana tensão x deformação para B5

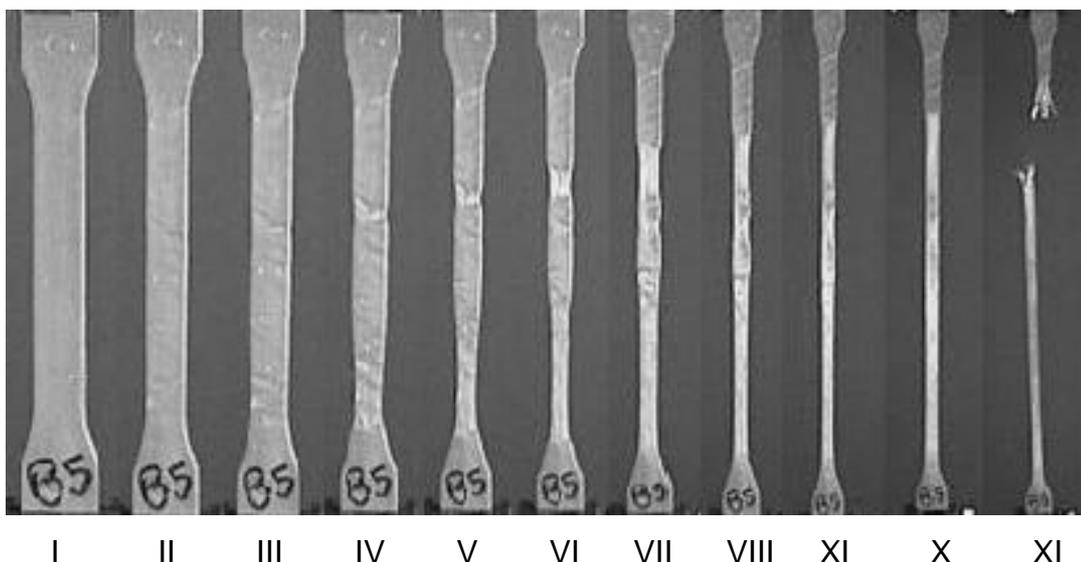


Figura 7.19 - Corpo de prova da amostra B5 em diferentes estágios de deformação

A curva mediana tensão x deformação para a amostra B5 (Figura 7.18) apresenta um comportamento similar àquela da amostra B3 (Figura 7.14). Entretanto o corpo de prova rompeu antes de atingir a total propagação do pescoço.

A fotografia da Figura 7.20 abaixo evidencia que o rompimento do corpo de prova pode ter ocorrido em função de contaminantes sólidos e por delaminação, pois não há formação de fibras. A formação de fibras tem se mostrado resultante do processo de estiramento à frio tanto para o PP virgem quanto para as amostras constituídas pela FP.



Figura 7.20 - Fotografia de detalhes do corpo de prova da amostra B5 na região de fratura

7.3.3.7 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B10

A curva mediana tensão x deformação da amostra B10 não tem representatividade quanto à propriedade tensão na ruptura. O valor verdadeiro mediano desta propriedade é 14,44 MPa e não 13,72 MPa, conforme é verificado na Figura 7.21 abaixo.

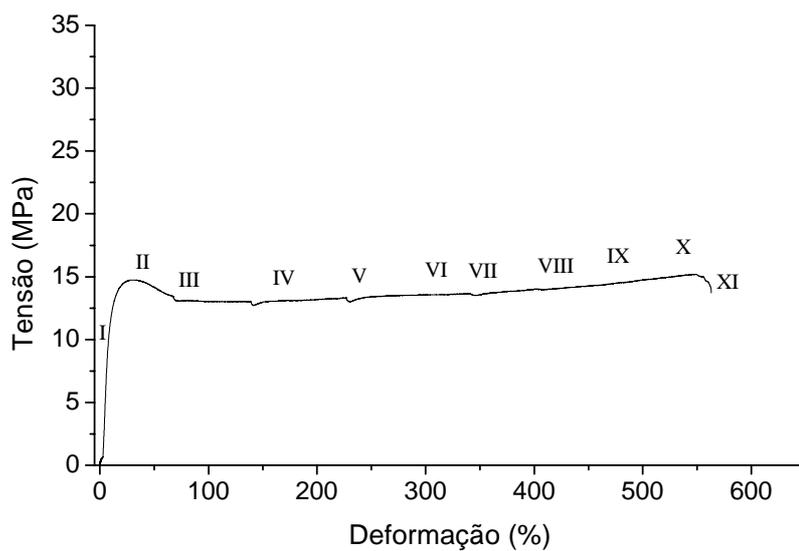
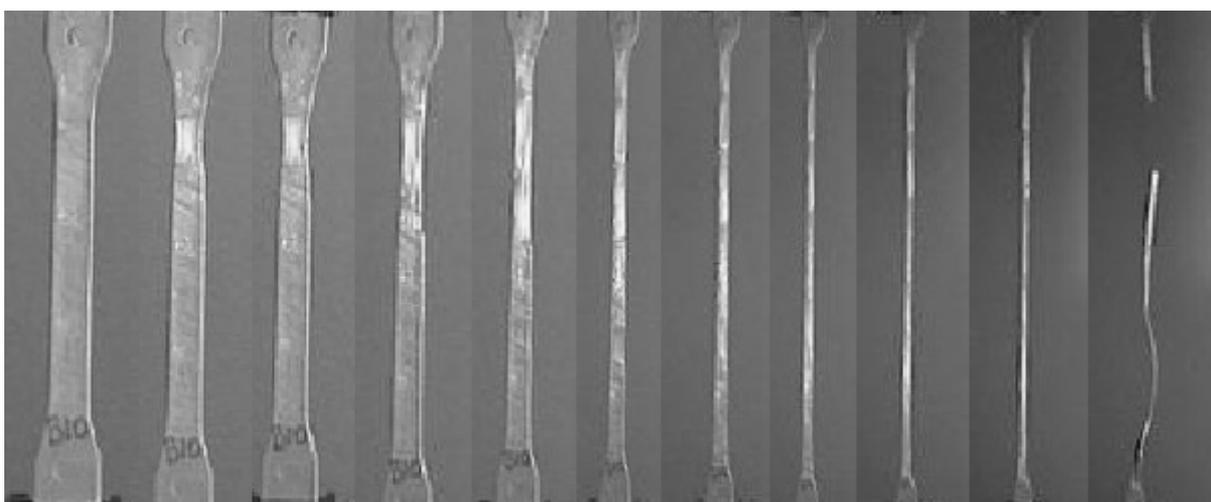


Figura 7.21 - Curva mediana tensão x deformação para B10



I II III IV V VI VII VIII IX X XI

Figura 7.22 - Corpo de prova da amostra B5 em diferentes estágios de deformação

A amostra B10 comportou-se, inicialmente, como a amostra B5. Entretanto, após a propagação dos diversos pescoços, a tensão apresentou um aumento relativamente pequeno, mas com uma taxa praticamente constante, conforme pode ser verificado nas regiões VII-X da Figura 7.21 e pelas fotografias VII-X da Figura 7.22.

Apesar da existência de várias regiões que iniciaram o escoamento, devido, provavelmente, aos contaminantes sólidos presentes, não houve evidências de que a fratura tenha ocorrido em função da presença destes.

Por outro lado, o aspecto visual da região onde o corpo de prova sofreu a fratura não evidenciou nenhum dos comportamentos encontrados nas amostras com mais baixa concentração de EPR, como pode ser verificado na fotografia da Figura 7.23



Figura 7.23 - Fotografia de detalhes do corpo de prova da amostra B10 na região de fratura

7.3.3.8 Comportamento durante o ensaio de tração da amostra B15

A curva mediana tensão x deformação da amostra B15 não tem representatividade quanto à propriedade tensão na ruptura. O valor verdadeiro mediano desta propriedade é 12,62 MPa e não 13,50 MPa, conforme é verificado na Figura 7.24 abaixo.

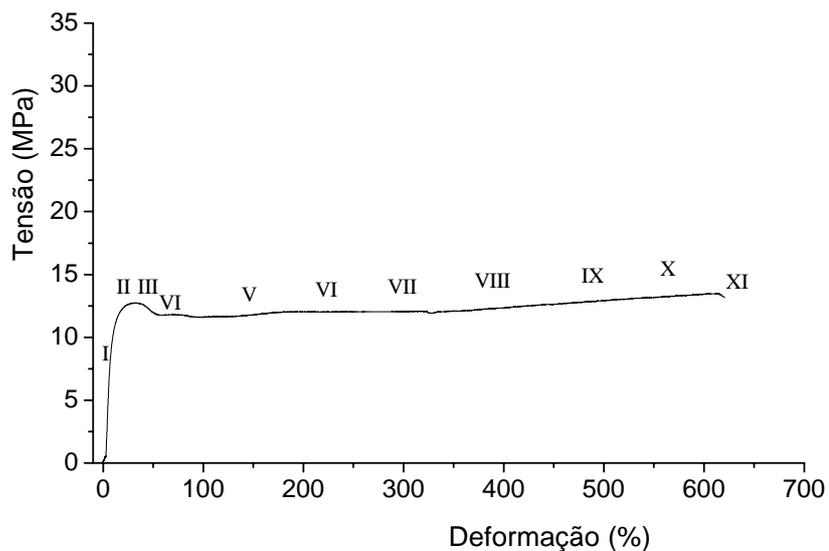


Figura 7.24 - Curva mediana tensão x deformação para B15

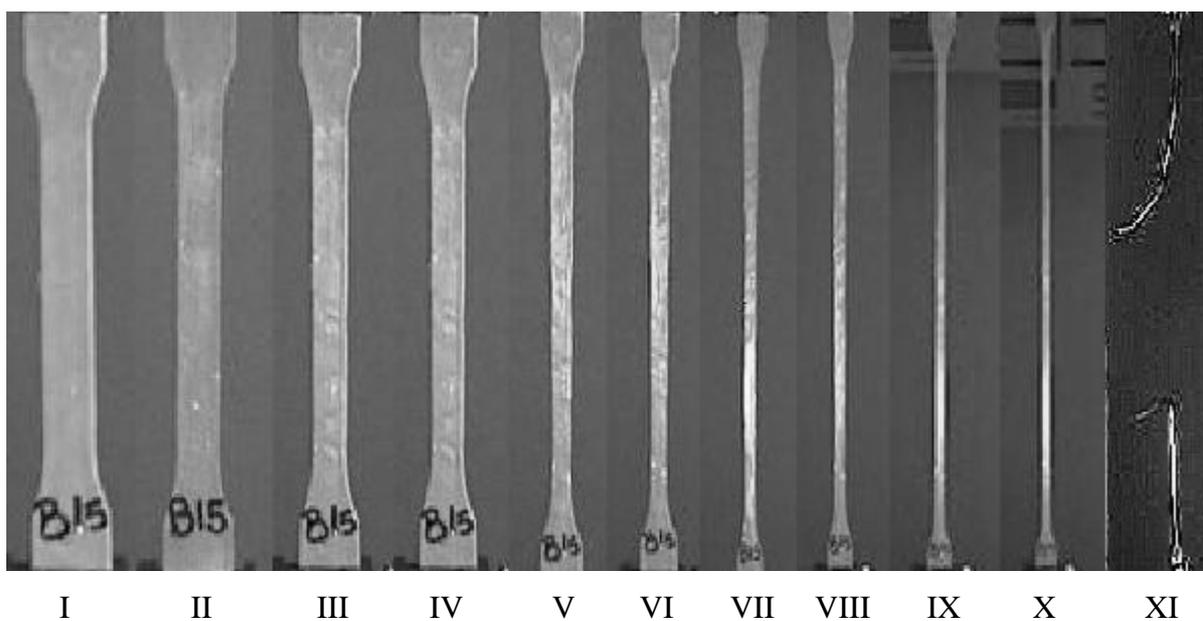


Figura 7.25- Corpo de prova da amostra B15 em diferentes estágios de deformação

Em uma análise apenas das curvas apresentadas pelas Figuras 7.21 e 7.24 verifica-se que praticamente não há significativas diferenças dos dois materiais quando submetidos à tração.

Entretanto, comparando-se as seqüências de fotografias dos corpos de prova para cada um dos ensaios de tração das amostras B10 e B15 (Figuras 7.22 e 7.25, verifica-se diferenças que podem indicar mudança de comportamento sob tração.

Nas fotografias da Figura 7.22 pode ser verificada a formação de regiões de escoamento primário e secundários, o que propiciou o processo de propagação de vários pescoços.

Nas fotografias da Figura 7.25 também se torna evidente que não houve a formação de uma região de estricção primária, entretanto, houve uma acentuada quantidade de regiões secundárias que iniciaram o escoamento ao mesmo tempo.

Através da técnica de efeito de luz sobre o corpo a ser fotografado em modo de ampliação da câmara digital utilizada, isto é, da mesma forma que foi obtida a imagem da fotografia I da Figura 7.5, identificou-se o que pode estar relacionado à pequenas fissuras com tendência de alinhamento ao sentido do tracionamento.

Estas pequenas fissuras podem estar relacionadas às regiões de compatibilização formada entre as fases imiscíveis do material contendo EPR.

Na fotografia II da Figura 7.26 a região fraturada se apresentou semelhante àquela da fotografia da Figura 7.23.

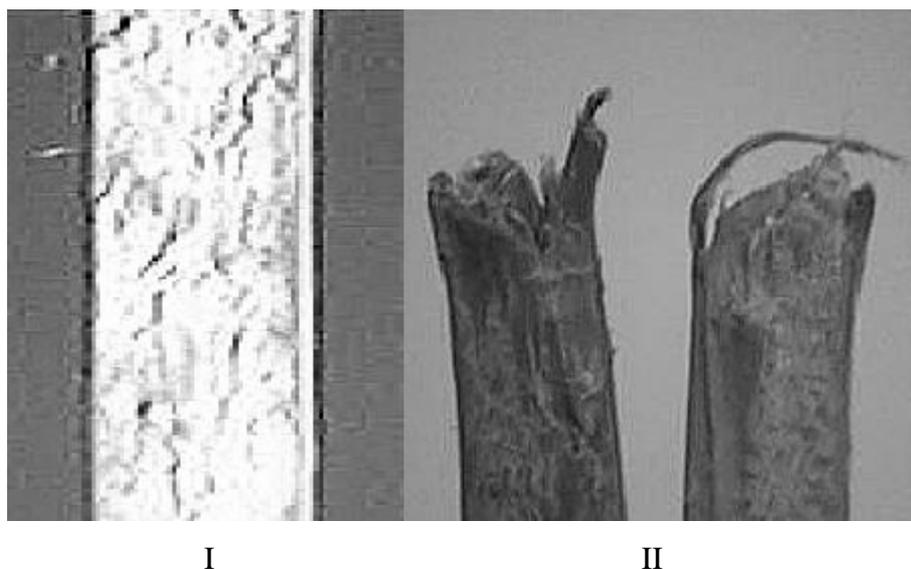


Figura 7.26 - Fotografias de detalhes dos corpos de prova da amostra B10 na região de fratura. Fotografia I : detalhe ampliado da região do corpo de prova estirado momento antes da ruptura. Fotografia II : região de ruptura do corpo de prova.

7.3.3.9 Estudo comparativo das propriedades de tração

A resina PP PH 1310 utilizada como polímero comparativo é uma resina que apresenta baixo módulo de elasticidade, situado-se em 422,1 MPa.

A fração poliolefínica (FP) obtida para este trabalho apresentou módulo de elasticidade médio igual à 267,5 MPa, situando-se entre os valores obtidos por

Vezzoli et al(1993) e Gattilia et al (1993), os quais correspondem à 450 MPa e 190 MPa, respectivamente.

Os trabalhos de Vezzoli et al (1993) com a FP apontam para uma redução do módulo de elasticidade da fração leve dos resíduos sólidos urbanos quando comparado com os polímeros misturados. Estes últimos podem mesmo ser superiores aos valores tanto do PP quanto do PEAD virgens.

Em relação à resina comparativa PP, a FP sem compatibilizante (B0) apresentou uma redução de 63,4 % no módulo de elasticidade (Figura 7.27).

Conforme o gráfico da Figura 7.27, a adição do copolímero EPR implicou em resultado superior para o módulo somente para a amostra contendo 1,0 % deste compatibilizante em relação à amostra B0. Ainda assim, o aumento não foi superior a 6,6 %.

Para concentrações superiores, os valores do módulo apresentaram uma tendência de queda, onde a redução atingiu em torno de 7,4 % para baixas concentrações e 22,5 % para moderadas concentrações.

Esta tendência de redução do módulo de elasticidade concorda com os trabalhos de Bartlett et al (1982) sobre o efeito da adição de EPR em blendas de PP/PEAD.

Abaixo são apresentados os gráficos comparativos entre a resina de comparação PP e as amostras da FP sem o copolímero randômico EPR e em concentrações baixas e moderadas deste.

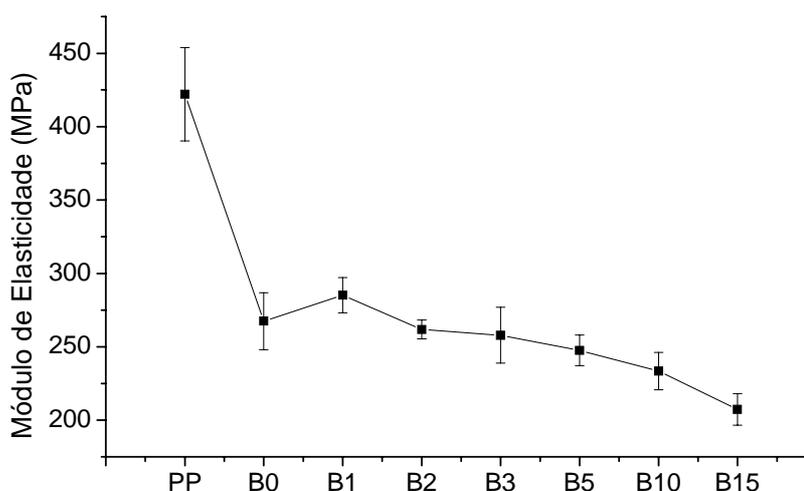


Figura 7.27 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do módulo de elasticidade

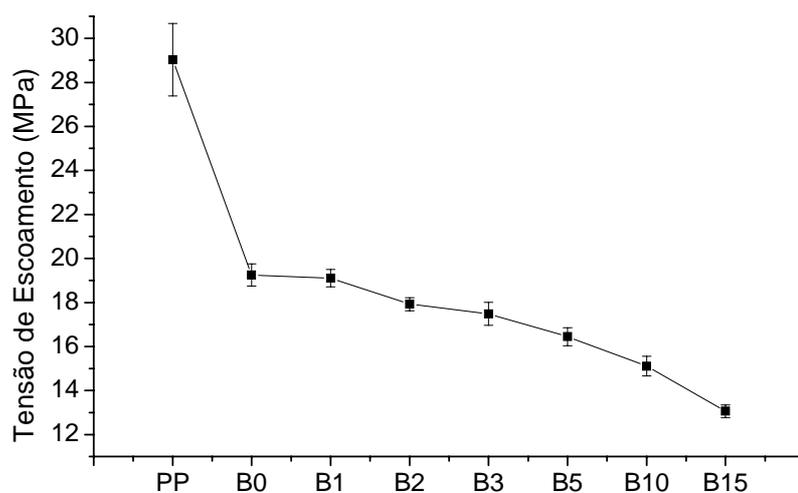


Figura 7.28 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão de escoamento

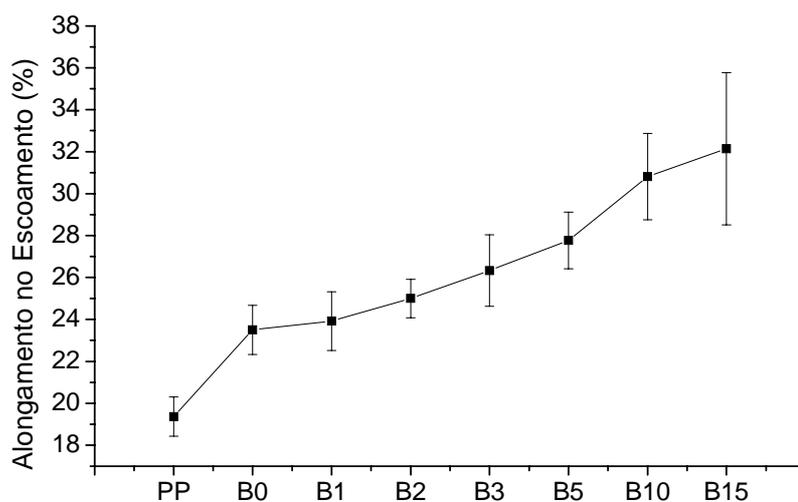


Figura 7.29 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do alongamento no escoamento

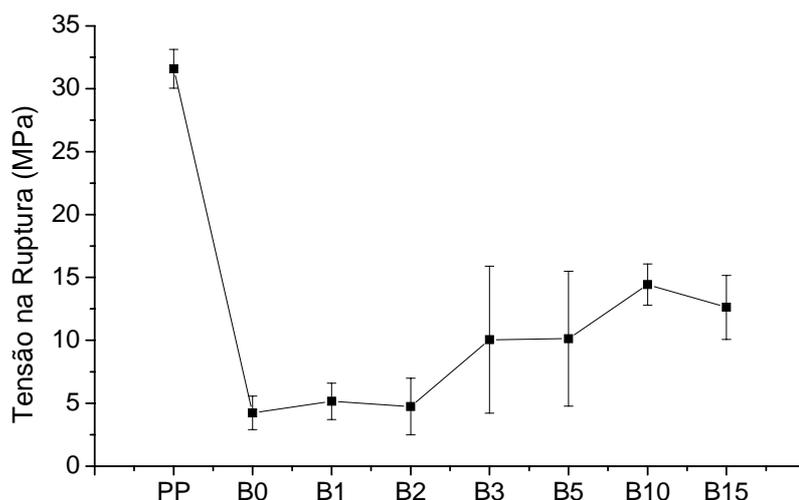


Figura 7.30 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão na ruptura

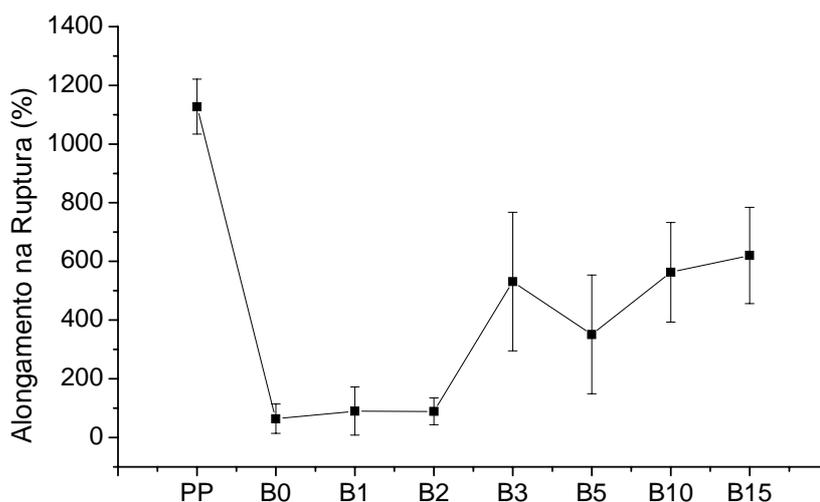


Figura 7.31 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do alongamento na ruptura

7.3.3.10 Comparação das propriedades de tração entre a amostra B0 e PP.

As propriedades de tração da FP sem compatibilizante como módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura apresentaram resultados inferiores aos da resina comparativa PP, conforme pode ser verificado nos gráficos das Figuras 7.27, 7.28, 7.29, 7.30 e 7.31.

Os valores obtidos para o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, a tensão na ruptura e o alongamento na ruptura decresceram 37%, 34%, 87% e 94%, respectivamente.

A sinergia negativa das propriedades mecânicas acima descritas concorda com o trabalho de Galeski et al (1984) para blendas de polímeros virgens PP/PEAD, o qual atribui este comportamento à incompatibilidade entre os polímeros.

Blom et al (1995), entretanto, em análise destas propriedades para blendas PP/PEAD, indicam que em até 25% de PEAD este decréscimo é pequeno. Esta diferença pode ser explicada pela presença do PEBD, o qual pode provocar um decréscimo mais significativo destas propriedades de tração do que o PEAD (Tai et al 2000).

Por outro lado, outros autores apresentaram resultados que apontam para um efeito sinérgico positivo para o módulo de elasticidade (Noel & Carley, 1975; Deanin & Sansone, 1978; Lovinger & Williams, 1980 e Teh, 1985) quando PEAD é adicionado entre 5-20% ao PP.

Tai et al (2000) verificou que o efeito do PEBD em blendas PP/PEBD 80/20 somente aumenta o alongamento no escoamento, enquanto que reduz significativamente as outras propriedades em relação tanto ao PP puro quanto à blendas PP/PEAD 80/20.

Os resultados do trabalho de Tai et al (2000) concordam com os resultados obtidos neste trabalho, pois, como pode ser verificado pelo gráfico da Figura 7.29, o alongamento no escoamento aumentou 21%.

De acordo com o gráfico da composição (Figura 4.9), a FP aqui trabalhada possui em torno de 8,6% de PEBD e 15,3% de PEAD na mistura com PP, isto é, aproximadamente uma blenda PP/PEAD/PEBD 76/15/9.

Assim, comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos pelos autores citados acima, verifica-se que a presença do PEBD pode levar à potencialização do efeito sinérgico negativo quanto às propriedades de tração como tensão no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura do PP na presença do PEAD.

Quanto ao módulo de elasticidade, devido à divergência entre os trabalhos de diferentes autores, há duas possibilidades do efeito que podem explicar a substancial redução quando se compara PP e B0.

Ou o PEBD potencializa o efeito sinérgico do PEAD sobre o módulo de elasticidade quando este efeito for considerado negativo; ou tem um efeito sinérgico negativo mais significativo do que quando este efeito for considerado positivo.

No comportamento do alongamento no escoamento não há divergência entre os resultados obtidos e os autores citados, isto é, os polietilenos promovem aumento desta propriedade da tração.

7.3.3.11 Comparação das propriedades de tração entre a amostra B0 e suas composições com EPR.

A adição do copolímero EPR à FP aumentou os resultados quanto às propriedades de tração como alongamento no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura. Entretanto, pode-se verificar através dos gráficos das Figuras 7.30 e 7.31 que tanto o alongamento como a tensão na ruptura só apresentou aumento significativo a partir de 3,0% de EPR.

A tensão na ruptura para a amostra B2 aumentou em somente 12%, enquanto que o aumento foi de 138% para B3, atingindo um máximo de 241% para B10.

Quanto ao alongamento na ruptura, a amostra B2 apresentou um aumento de 39%, subindo para 730% para a amostra B3 e atingindo um máximo de 869% com B15.

No alongamento no escoamento, Figura 7.29, houve um acréscimo dos resultados entre baixa e moderadas concentrações. A amostra B3 apresentou um acréscimo no alongamento no escoamento em relação à B0 na ordem de 12%, enquanto que o máximo foi atingido com B15, onde este acréscimo atingiu 37%.

A tensão no escoamento, Figura 7.28, apresentou um decréscimo monótono onde a amostra B3 apresentou uma redução no valor desta propriedade em 9%, enquanto que a amostra B15 resultou em 32% de redução em relação à B0.

O módulo de elasticidade apresentou um acréscimo do valor em relação à B0 somente na amostra B1, onde o resultado aumentou em 7%. Entretanto, a partir da amostra B2, onde o decréscimo na propriedade foi de 2%, a variação do módulo foi decrescente. Na amostra B15 a redução atingiu 23% em relação à B0.

A redução dos valores para a tensão no escoamento e para o módulo de elasticidade, bem como o aumento destes para a elongação na ruptura concordam com os estudos de Bartlett et al (1982) sobre o efeito compatibilizante do EPR em diferentes relações de concentração da blenda PP/PEAD.

Breant (1992) identifica entre as propriedades mecânicas de tração, a alongação na ruptura como a propriedade que mais sofre degeneração e a mais difícil de ser melhorada quando plásticos misturados são processados sem separação.

Os resultados obtidos para o alongamento na ruptura para resíduos plásticos misturados situam-se entre 2,8-20,7 % (Starke et al, 1993; Vezzoli et al, 1993; Thomas & Pfaendner, 1994); enquanto que para a fração leve (FP) os resultados situam-se na faixa compreendida entre 50-108%.

O processo de tratamento aqui definido para obtenção da FP possibilitou que a alongação na ruptura atingisse 64%, concordando com os resultados dos autores acima descritos.

Com a adição de pequenas quantidades de compatibilizante EPR de até 2% (amostra B2) verificou-se que há melhora nesta propriedade em torno de 39%. Por outro lado, bastaram 3% do compatibilizante (amostra B3) para que esta propriedade alcançasse 730%.

De acordo com o gráfico da Figura 7.31, concentrações maiores do que 3% de EPR promovem um aumento de resultados do alongamento na ruptura proporcionalmente ao aumento da concentração. Ou seja, a amostra com 15% de EPR resultou em 869% de alongamento na ruptura, com 3% o aumento foi de 666% e com 15% o aumento foi de 805% em relação à B0. Contudo, a amostra com 5% de EPR apresentou um comportamento contrário ao esperado.

7.4 Determinação da resistência a flexão

7.4.1. Justificativa e objetivos

Dentre os trabalhos referentes às propriedades mecânicas de materiais termoplásticos misturados e reciclados, as propriedades relacionadas à flexão são as que possuem menor número de informações, comparativamente as propriedades de tração e de impacto.

O conhecimento sobre o comportamento dos materiais reciclados misturados quanto ao módulo de flexão e à resistência à flexão torna-se importante porque os projetos de produtos desenvolvidos com estes materiais apresentam aplicações que, em geral, solicitam rigidez sob carga de flexão.

Como exemplo podem ser citados os produtos produzidos com madeira plástica (*lumber plastic*) como *pallets*.

7.4.2. Materiais, método e equipamento

Os ensaios de flexão foram realizados em um equipamento marca EMIC Modelo Linha DL com célula de carga de 20 KN. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D 790.

Os corpos de prova obtidos por injeção foram condicionados à temperatura de 23 ± 2 °C durante, no mínimo, 40 horas após a injeção.

As dimensões dos corpos de prova foram mensuradas com micrômetro digital marca Digimess com precisão de 0,001 mm e paquímetro analógico marca Digimess com precisão de 0,02 mm.

Foram ensaiados 09 (nove) corpos de prova para cada amostra da FP e 08 (oito) corpos de prova para o PP virgem.

7.4.3. Resultados e discussão

A Figura 7.32 abaixo apresenta o gráfico comparativo dos resultados obtidos para o módulo de flexão do PP PH 1310 e das amostras obtidas pela FP sem EPR e com diferentes concentrações deste copolímero.

Verifica-se que o PP virgem apresenta valor de módulo de flexão bastante superior ao material obtido pelo tratamento do FP neste trabalho, isto é, 2062 Mpa. O módulo de flexão da fração B0 é 1370 MPa, o que corresponde a uma redução de 34% em relação ao módulo obtido para o PP.

Thomas e Pfaendner (1994) obtiveram como resultado para o módulo de flexão de plásticos misturados sem separação e oriundos do RSU, o valor de 811 MPa. Esta diferença entre o módulo de flexão obtido pelos autores acima e o valor superior obtido para B0 neste trabalho (aproximadamente 60%) reflete o potencial de melhoria para esta propriedade mecânica com o processo de tratamento aplicado.

Quanto à influência do copolímero EPR verifica-se que há uma redução do módulo de flexão das amostras da FP com EPR em relação à B0. Entretanto, para baixas concentrações esta redução se estabeleceu dentro do intervalo de 14 – 11 %.

Para moderadas concentrações, as amostras apresentaram uma queda acentuada de forma a atingir uma redução de 41% com B15.

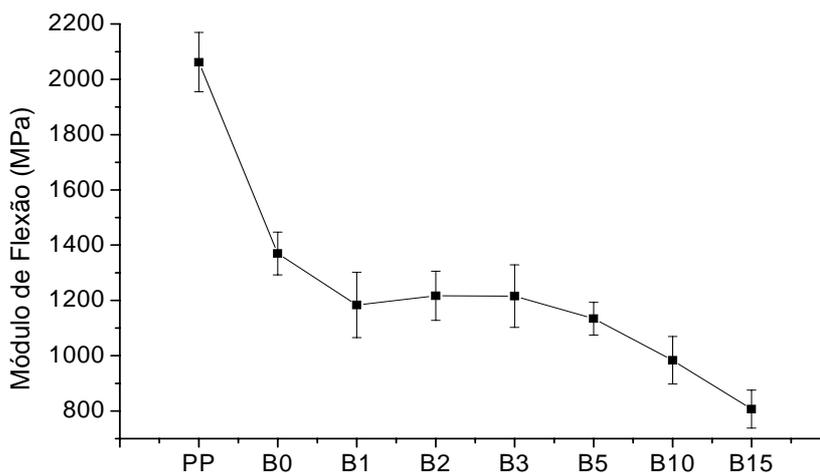


Figura 7.32 – Gráfico comparativo sobre o comportamento do módulo de flexão

A Figura 7.33 apresenta o gráfico comparativo dos resultados para a tensão máxima de flexão. Verifica-se que a tensão máxima de flexão de B0 é de 31 MPa, o que representa uma queda de 36% em relação à tensão máxima de flexão obtida para o PP (49 MPa).

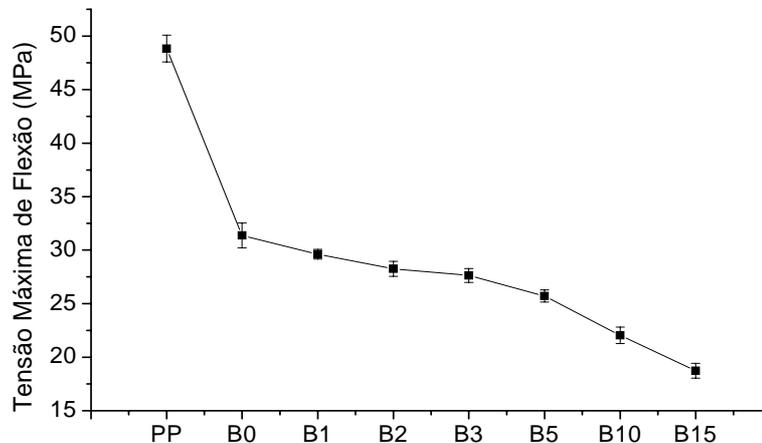


Figura 7.33 – Gráfico comparativo sobre o comportamento da tensão máxima de flexão

A redução da tensão máxima de flexão das amostras com EPR são significativamente menores do que a apresentada para B0. Entretanto, a taxa de redução para as amostras com baixas concentrações do compatibilizante é menor do que a taxa apresentada para as amostras com moderadas concentrações.

O comportamento apresentado era esperado, pois o EPR atua reduzindo a tenacidade do PP.

CAPÍTULO 8

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

8.1. Considerações iniciais

A análise morfológica de corpos de prova submetido à fratura criogênica permite a caracterização das fases sem deformações produzidas por este processo. Já o procedimento de fratura a temperatura ambiente pode provocar deformações das fases.

A caracterização em relação à forma, dispersão e regiões de contorno da fase dispersa em uma matriz polimérica pode conter informações sobre a ação de fases compatibilizantes em blendas do tipo TPO.

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através da Microscopia por Varredura de Elétrons (MEV) dos corpos de prova fraturados em baixas temperaturas.

8.2 Experimento para caracterização morfológica

8.2.1. Justificativa e objetivos

A intenção desta caracterização é a de obter informações sobre a morfologia da FP com a adição do compatibilizante copolímero randômico EPR.

Como citado anteriormente, as amostras tiveram suas misturas realizadas por extrusão e os respectivos corpos de prova, por injeção.

O modelo de Tang e Huang (1994) apresentado no Capítulo 3, item 3.4, apresenta as bases teóricas para a interpretação da ação do compatibilizante na presença de PP, PEAD e PEBD.

Os trabalhos dos autores citados no item 3.5.3, fornecem subsídios práticos para a compreensão do efeito compatibilizante do EPR em baixas e médias concentrações.

Os objetivos desta etapa foram o de preparar os corpos de prova para a microscopia eletrônica de varredura através da fratura em N₂ líquido, utilizando-se para tanto, a mesma geometria dos corpos de prova para realização de ensaios de impacto, obter e analisar as imagens MEV das amostras e da resina de comparação PP HP1310.

8.2.2. Materiais, método e equipamento

Após a fratura, os corpos de prova foram submetidos a ataques superficiais com n-heptano, com a finalidade de remover o copolímero EPR. Para cada amostra, um corpo de prova foi atacado durante 20 minutos e a temperatura ambiente.

As condições citadas foram determinadas após a realização de testes de solubilidade com amostras de EPR, PP, PEAD e PEBD. Os resultados foram negativos para as resinas PP, PEAD e PEBD e positivo para EPR.

A fratura dos corpos de prova foram realizadas a -20°C em equipamento marca Atsar, modelo Imp ATS15, com a energia nominal do pêndulo de 2,70 Joules $\pm 0,5\%$ e velocidade de impacto $3,45\text{ m/s} \pm 0,02\text{ m/s}$. Para a execução do entalhe nos corpos de prova foi utilizada uma entalhadeira marca Emic.

O teste foi realizado no Laboratório de Caracterização e Controle de Qualidade da empresa Ipiranga Petroquímica SA, no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS. Para cada amostra foram fraturados dois corpos de prova.

Todos os corpos de prova fraturados criogenicamente, com e sem ataque químico, foram recobertos com uma fina camada de ouro na região da fratura. Este procedimento foi realizado com o objetivo de dar condutividade ao material, condição básica para realização da microscopia MEV.

Os ensaios MEV foram realizados em um equipamento marca JEOL, modelo JSM 5800, com voltagem de aceleração de 0,3 a 30 KV, com resolução para imagem de ponto de 3,5 nm, faixa de magnitude de 18x a 300000x, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

8.2.3. Resultados e discussão

As Figuras 8.1 a 8.8 abaixo apresentam micrografias obtidas por MEV com ampliação de 40000 vezes.

A imagem da Figura 8.1 corresponde ao PP HP 1310 utilizado com resina de comparação.

Pode-se identificar estruturas orientadas, as quais podem ser resultante da orientação lamelar na direção da deformação devido ao fluxo durante o processo de injeção do corpo de prova, característica esta também verificada por Woodward (1988) cuja micrografia é mostrada na Figura 3.17.



Figura 8.1 - Imagens MEV da resina PP HP1310 fraturadas em N_2 líquido.

A seqüência de imagens mostradas nas Figura 8.2 a 8.4 das amostras B0, B1 e B2 apresenta fases dispersas em uma matriz. Estas fases, provavelmente são constituídas por PEAD e PEBD, o que vem a concordar com os trabalhos de Wignall et al (1982) e Albano et al (1998).

Os referidos autores analisaram as faixas de tamanho dos domínios da fase dispersa de PE e verificaram que as mesmas podem ser pequenas ($0,1\mu\text{m}$) chegando a tamanhos maiores que uma dezena de μm . Esta variabilidade de tamanhos pode ser identificada na imagem da Figura 8.1.

Pode-se verificar na seqüência de imagens apresentadas pelas Figuras 8.2 a 8.4 que somente a partir da imagem da Figura 8.3 (amostra B1), pode ser identificada regiões interfaciais atacadas pelo n-heptano. Provavelmente, são regiões nas quais o copolímero EPR se localizou durante a mistura, o que explica sua ação compatibilizante.

Este fenômeno torna-se mais evidente nas imagens das amostras que apresentam maior concentração do copolímero, onde se destaca a imagem da Figura 8.6 (amostra B5), a qual apresenta bastante semelhança à imagem da blenda ternária PP/PEAD/EPR (Figura 3.14) obtida por Moore (1996) através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Outro aspecto importante nas imagens obtidas se refere ao fato de que somente na amostra B15 (Figura 8.8) foi verificada a formação de fase adicional elastomérica incorporada às fases dispersas.

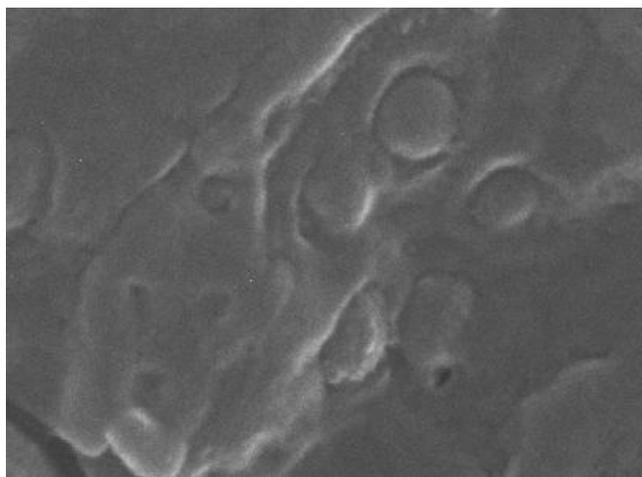


Figura 8.2- Imagens MEV da amostra B0 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x ($\rule{0.5cm}{0.4pt}$ 0,5 μ m)

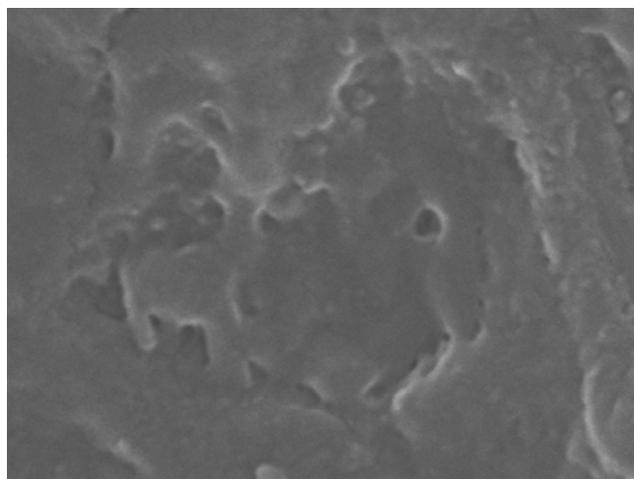


Figura 8.3 - Imagens MEV da amostra B1 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x. ($\rule{0.5cm}{0.4pt}$ 0,5 μ m)

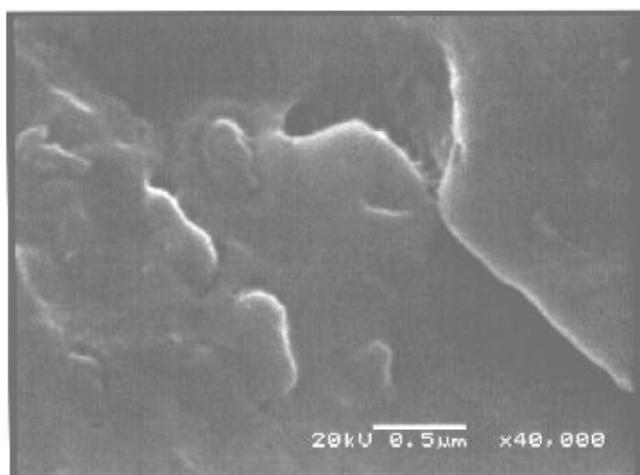


Figura 8.4 - Imagens MEV da amostra B2 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x.

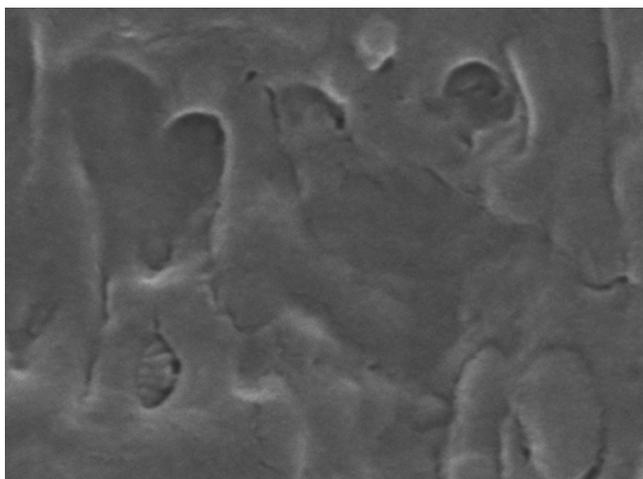


Figura 8.5 - Imagens MEV da amostra B3 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x. (_____ 0,5 μ m)

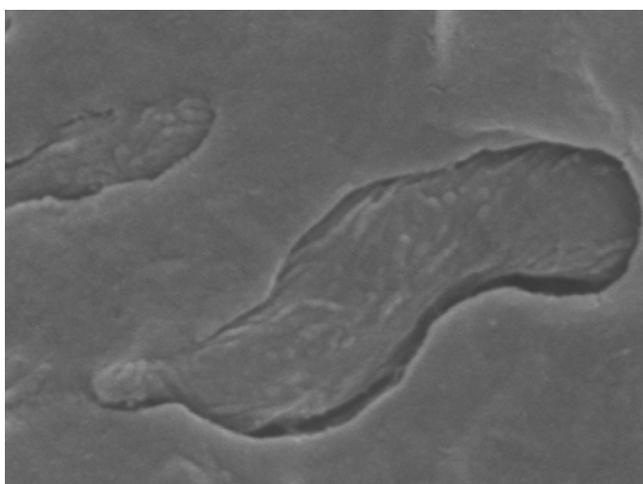


Figura 8.6 - Imagens MEV da amostra B5 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x. (_____ 0,5 μ m)

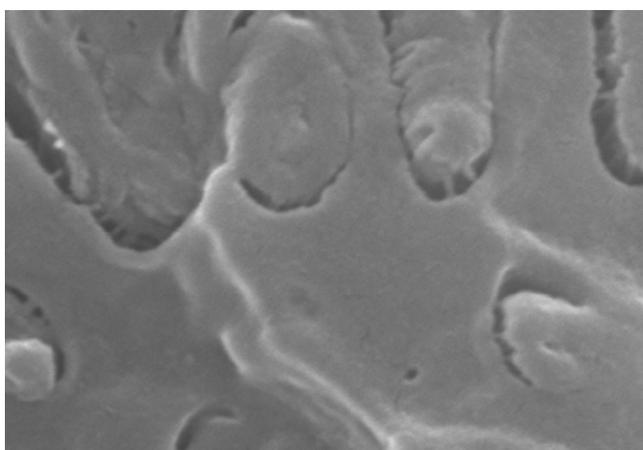
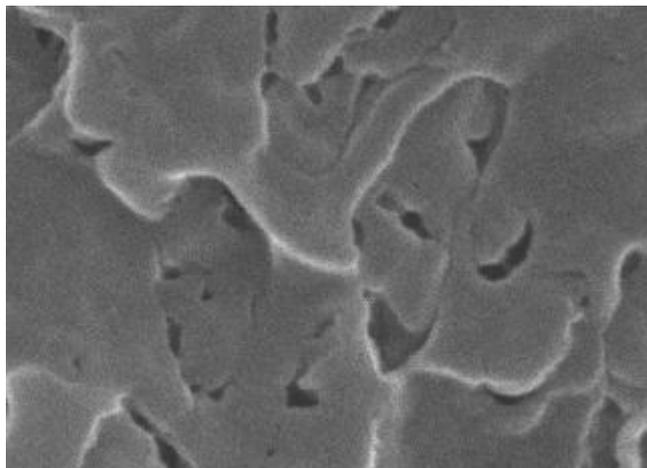


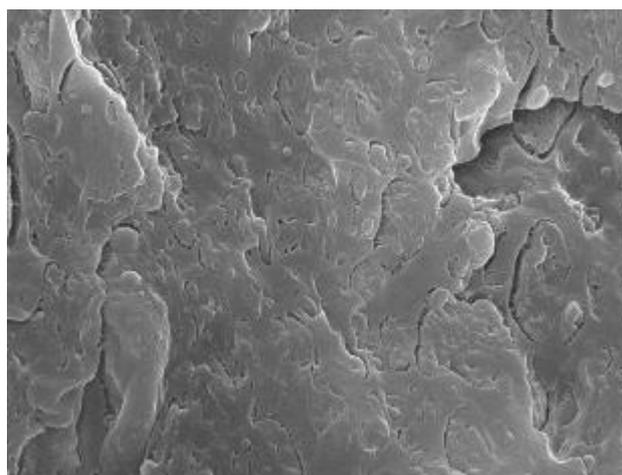
Figura 8.7 - Imagens MEV da amostra B10 fraturadas em N_2 líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x. (_____ 0,5 μ m)



*Figura 8.8 - Imagens MEV da amostra B15 fraturadas em N₂ líquido.
Atacada com n-heptano. Aumento de 40000x (— 0,5μm)*

Na tentativa de ser verificada a evolução no tamanho das fases dispersas, foram obtidas imagens na faixa de magnitude entre 5000 – 10000 vezes. Somente as imagens das amostras B10 e B15, Figuras 8.9 e 8.10 respectivamente, apresentaram clareza quanto às fases, provavelmente, devido ao efeito de contorno promovido pela solubilização do copolímero EPR.

Para que a fase dispersa pudesse apresentar dimensões próximas quanto às imagens, foi necessário ampliar a imagem da amostra B15. A imagem da amostra B10 tem magnitude de 5000 vezes (Figura 8.9), enquanto que a imagem da amostra B15 apresenta magnitude de 10000 vezes (Figura 8.10), conforme abaixo.



*Figura 8.9 - Imagens MEV da amostra B10 fraturadas em N₂ líquido.
Ataque com n-heptano. Aumento de 5000x. (— 4μm)*

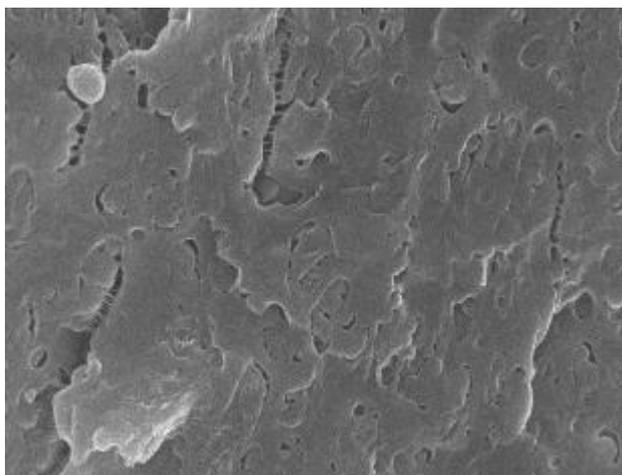


Figura 8.10 - Imagens MEV da amostra B15 fraturadas em N₂ líquido. Atacada com n-heptano. Aumento de 10000x. (— 2 μ m)

A seqüência de imagens da Figura 8.11 abaixo corresponde às imagens da região fraturada criogenicamente da resina de comparação PP (a) e das amostras B0 (b) e B15 (c), com magnitude de 250 vezes.

Verifica-se que tanto a resina PP quanto à amostra B0 apresentam orientação preferencial quanto à propagação da fratura.

Provavelmente, a orientação da fratura esteja relacionada com a orientação resultante da deformação ocorrida durante o processamento dos corpos de prova por injeção.

Apesar da orientação ser um fator comum, a propagação da fratura da amostra B0 apresenta maior dispersão do que a resina PP. Isto pode estar relacionado com a maior resistência ao impacto de B0 em relação a PP.

Quanto à imagem (c), verifica-se que a mesma tem a propagação da fratura com dispersão elevada, entretanto possui baixa orientação das mesmas. Este comportamento pode ser responsável pela elevada resistência ao impacto desenvolvida por esta amostra.

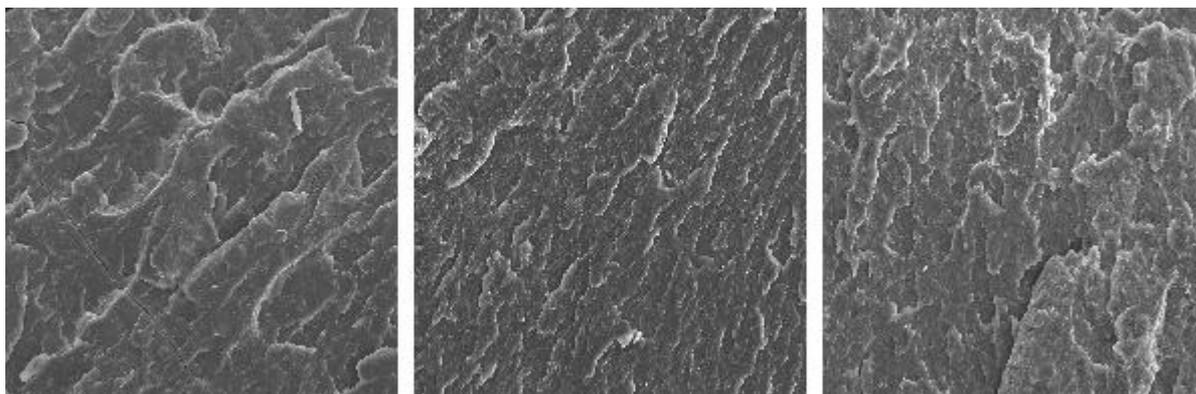


Figura 8.11 - Imagens MEV da (a) resina PP HP 1310, (b) amostra B0 e (c) amostra b15 fraturadas em N_2 líquido.. Aumento de 250x. (— 8 μ m)

O provável efeito do EPR consiste em dispersar a energia durante o impacto de forma a promover pequenas fissuras em diferentes direções.

Este fato pode estar associado à ruptura durante a tração, o que explica o aumento do alongamento na ruptura das amostras com moderadas concentrações de EPR.

O copolímero pode agir reduzindo a tensão interfacial tanto entre fases incompatíveis como na interface com contaminantes poliméricos como o PET. Isto permite que haja escoamento da FP sem a delaminação, na presença de contaminantes não fundidos. Isto explica as observações da Figura 7.25 I e II.

A imagem da Figura 8.12 abaixo evidencia a presença de material polimérico, não fundido completamente, na FP.

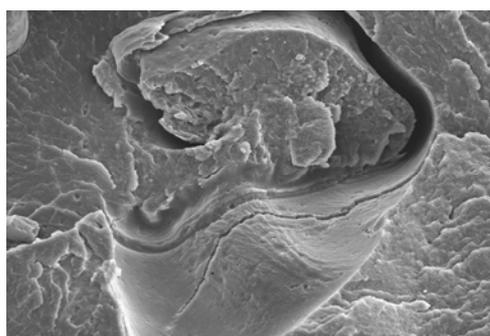


Figura 8.12 – Imagem MEV da amostra B5 evidenciando material polimérico não fundido. Aumento 250x(— 8 μ m)

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

9.1 Conclusões

9.1.1 Conclusões sobre o processo de tratamento

Foi verificado que o RT do CT analisado é constituído por 72,0% de embalagens por extrusão. Deste percentual, 75,5% são embalagens flexíveis, resultando, portanto que o rejeito polimérico possui um total de 54,4% de embalagens flexíveis e 45,6% de materiais rígidos.

Estas embalagens flexíveis, por sua vez, possuem pouca mais da metade (52,3%) de filmes que se comportaram como PP no teste de chama e de densidade, tornado-se componente da FP. Do restante 26,0 % foi identificado o PET e as poliolefinas na sua constituição, tornando-se componente da fração pesada.

Além dos testes acima, realizou-se a análise do tipo relação-produto realizada nas embalagens destes filmes com comportamento de PP através do estudo da composição polimérica de embalagens flexíveis comercializadas no Brasil (Anexo 1). As embalagens metalizadas e impressas apresentam a possibilidade de serem constituídas não só de PP, mas em parte de PEAD.

Dessa forma, a determinação da composição da FP pelas técnicas de análise rápida de polímeros desenvolvida por Domsch (1999), Manrich et al (1997) e Braun (1999) apresentam limitações ainda maiores quando se trata do rejeito dos processos de triagem, pois neste encontram-se os materiais de constituição complexa.

A composição provável da FP, após o processo de correção para o PP e PEAD, foi apresentada como constituída por 76,1% de PP, 15,6% de PEAD e 8,6% de PEBD, conforme Figura 4.9.

Entretanto, não foi descartada a presença de materiais, principalmente do PET, nesta fração. Este fato foi confirmado em diferentes momentos do trabalho.

Durante a segunda lavagem e descontaminação em meio aquoso com tensoativo, materiais que sobrenadaram na primeira etapa sem tensoativo e que fizeram parte da FP, passaram a fazer parte da fração pesada.

Outras evidências da contaminação do PET são apresentadas pelas Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5. Foi verificada a presença de material que não teve sua fusão

atingida na temperatura de injeção dos corpos de prova. Ainda, a Figura 8.12 apresenta o efeito destes materiais durante a fratura.

Conclui-se, assim que o processo de tratamento apresentado no esquema da Figura 4.10 tem sua eficiência relacionada à quantidade de embalagens multicomponentes presente no RSU.

Este fato explica a posição contraditória de Super et al (1993) em relação à posição de outros pesquisadores como Vezzoli et al (1993), Scott (1994), Schubert (1996) e Ferrara e Meloy (1999) quanto à eficiência da separação densitária de poliolefinas em RSU termoplásticos. Super et al apresenta enfoque nos contaminantes, enquanto que os outros pesquisadores apresentam enfoque nas propriedades mecânicas.

9.1.2 Conclusões relacionadas à utilização do índice de fluidez como parâmetro para definição do grau da resina de comparação

A utilização do parâmetro índice de fluidez como fator de decisão para a definição do grau da resina PP utilizada para o processo de comparação de propriedades com as amostras da FP mostrou-se acertada.

A escolha de uma resina de PP com comportamento no teste de fluidez mais próxima do comportamento desenvolvido pelas amostras permitiu o ajuste da variável de máquina pressão de injeção às condições de produção dos corpos de prova com o mínimo de variabilidade na variável de processo pressão na cavidade.

Isto permite reduzir a influência da variabilidade nas condições de produção dos corpos de prova sobre as propriedades mecânicas analisadas. Esta influência foi apontada por pesquisadores como Bartlett et al (1992) e Blom et al (1995) como um dos aspectos importantes que estão relacionados aos resultados contraditórios na determinação das propriedades mecânicas da FP reciclada a partir de RSU.

9.1.3 Conclusões relacionadas à influência do copolímero EPR nas propriedades de impacto

Os resultados obtidos para a resistência ao impacto das amostras da FP mostram-se promissores quanto ao uso destes materiais (Figura 7.1)

A resistência ao impacto da amostra de FP sem compatibilizante aponta para aplicações deste material em situações nas quais esta propriedade seja solicitada, até mesmo em substituição à resina PP virgem. Este fato está diretamente relacionado ao processo de tratamento utilizado neste trabalho.

Quanto ao uso do copolímero EPR, o gráfico da Figura 7.1 deixa claro que, mesmo em baixas concentrações, o EPR apresentou fortes evidências de sua ação compatibilizante sobre a FP. Com a adição de apenas 3% em massa do copolímero houve um ganho substancial de resistência ao impacto de 50% em relação à FP sem compatibilizante.

Com a adição de moderadas concentrações de EPR este ganho pode chegar à 805% para a amostra com 15% em massa, em relação à amostra sem compatibilizante.

Esta aumento nos resultados das propriedades de impacto podem ser explicadas pelas imagens das Figuras 8.2 à 8.11.

Nas imagens das Figuras 8.2 à 8.11 fica evidente a atuação interfacial do copolímero EPR na fase dispersa da FP. Esta fase dispersa, provavelmente é constituída por PEAD e PEBD. A atuação do EPR promove aumento da adesão entre as fases PP da matriz e PE dispersa.

Na imagem da Figura 8.11 verifica-se o efeito da redução de tamanho da fase dispersa, somente identificada quando a concentração de EPR atingiu a concentração de 10% (amostra B10). Isto explica porque em moderadas concentrações do compatibilizante a resistência ao impacto foi muito mais elevada do que em moderadas concentrações.

Assim, tem-se a conclusão de que o modelo apresentado por Tang e Huang (1994) apresenta-se capaz de explicar a melhoria nas propriedades mecânicas de impacto de blendas imiscíveis poliolefínicas oriundas dos RSU quando da adição do compatibilizante EPR.

9.1.4 Conclusões relacionadas à influência do copolímero EPR nas propriedades de tração

Quando comparadas as propriedades da FP sem compatibilizante com a resina PP, verifica-se que todas as propriedades relacionadas à tração foram inferiores, conforme pode ser verificado nos gráficos das Figuras 7.26, 7.27, 7.28, 7.29 e 7.30.

Entretanto, a adição do copolímero EPR à FP aumentou os resultados quanto às propriedades de tração como alongamento no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura.

Este fato evidencia que a ação compatibilizante do EPR não promove a melhoria equitativamente de todas as propriedades mecânicas da FP.

Dependendo da propriedade, pode até mesmo reduzir seus resultados Isto foi verificado quanto às propriedades de módulo e tensão no escoamento.

Por outro lado, para o alongamento no escoamento, a tensão na ruptura e alongamento na ruptura aumentaram consideravelmente seus resultados, principalmente sob a ação de moderadas concentrações de EPR, em relação à FP sem compatibilizante.

Cita-se como exemplo evidente da diferença quanto à propriedade de alongamento na ruptura entre plásticos pós-consumo misturados, a FP e a FP compatibilizada.

Os valores encontrados para esta propriedade para RTMPC situa-se na faixa de 2,8 – 20,7 % enquanto que para a FP, os resultados situa-se entre 50 – 108 % (Starke et al, 1993; Vezzolli et al, 1993; Thomas & Pfaender, 1995),

Neste trabalho, a FP obteve um valor mediano de 64 %, isto é, de acordo com a faixa encontrada pelos pesquisadores. Por outro lado, com apenas 3% de EPR (baixas concentrações) esta propriedade atingiu 730%; enquanto que para 15% (moderadas concentrações) elevou-se para 869%.

Conclui-se que a FP obtida pelo tratamento de RSU possui propriedades mecânicas de tração inferiores ao PP, entretanto, as propriedades relacionadas à região de deformação plástica podem ser consideravelmente melhoradas com a adição de EPR.

Esta melhoria ocorre em detrimento das propriedades mecânicas relacionadas à região de deformação elástica.

9.1.5 Conclusões relacionadas à influência do copolímero EPR nas propriedades de flexão

Verificou-se que os resultados do módulo de flexão e da tensão máxima de flexão da amostra B0 são significativamente inferiores aos obtidos para a resina PP. A presença de polietilenos diminui a rigidez do material.

Thomas e Pfaendner (1994) obtiveram como resultado para o módulo de flexão de plásticos misturados sem separação e oriundos do RSU, o valor de 811 Mpa. Neste trabalho, o módulo de flexão foi de 1370 Mpa para a FP, evidenciando a melhoria desta propriedade quanto ao tratamento de preparação das amostras.

A adição de EPR, entretanto, promoveu uma redução das propriedades de flexão, principalmente quando da adição de concentrações moderadas do compatibilizante.

Conclui-se que o carácter elastomérico tenha sido a causa principal para este efeito.

9.1.6 Conclusões relacionadas à influência dos contaminantes nas propriedades de tração e sua relação com a adição de EPR

As propriedades relacionadas à região de deformação plástica como alongamento na ruptura e tensão na ruptura foram as que apresentaram elevada variabilidade nos resultados obtidos pelas amostras. Provavelmente, esta variabilidade está relacionada ao efeito dos materiais sólidos contaminantes presentes nas amostras.

O efeito dos contaminantes sólidos da FP durante os ensaios de tração foi identificado visualmente durante a deformação plástica, principalmente no processo de propagação do pescoço nos corpos de prova.

A adição de EPR reduziu significativamente a variabilidade dos resultados obtidos para estas propriedades, além de melhorá-los significativamente, principalmente com a adição de moderadas concentrações.

Conclui-se que o efeito dos contaminantes sólidos presentes na FP possuem maior efeito nas propriedades de tração que estão relacionadas à deformação plástica do material.

Portanto, a definição de utilizar um sistema de filtragem por telas durante a preparação da mistura da FP está condicionado à necessidade de propriedades mecânicas de tração relacionada à região de deformação plástica do material. Entretanto, um sistema de filtragem aumenta os custos tanto de equipamento quanto de processo.

9.1.7 Conclusões relacionadas ao comportamento durante o processamento da FP

Deve-se levar em conta que a adição de EPR à FP determinará mudanças no comportamento reológico da mistura.

Com base apenas no índice de fluidez fica limitada a conclusão sobre o quanto significa esta mudança, pois o mesmo corresponde indiretamente a apenas um ponto da curva de viscosidade do material.

Entretanto, as alterações necessárias à pressão de injeção quando do processamento de misturas com concentrações mais elevadas é um indicativo prático desta mudança.

Portanto devem ser consideradas as características relacionadas à capacidade dos equipamentos, quando da decisão de acrescentar EPR à FP.

Ainda, a degradação dos materiais utilizados na impressão nos filmes poliolefínicos gera uma grande quantidade de voláteis durante o processo de extrusão da FP, conforme pode ser verificado na Figura 5.1.

Este é um fator limitante para o uso destes materiais em sistema de extrusão convencionais. Há a necessidade de sistema de degasagem, o que torna o custo de equipamento mais elevado.

No processo de injeção, este problema é substancialmente reduzido pela degasagem no molde.

Por outro lado, se o produto que se deseja produzir utilizando a FP obtiver vantagens quanto à redução de densidade aparente sem comprometimento das características de qualidade exigida, tem-se, então, nos voláteis um agente de expansão adequado. Tais características poder ser úteis em produtos desenvolvidos com a denominação de madeira plástica (*lumber plastic*).

9.1.8 Conclusões finais

A FP do RT de RSU apresenta potencialidade quanto ao aproveitamento como novos materiais. O desenvolvimento de produtos e processos a partir desta fonte de matérias-secundária, entretanto, requer um cuidadoso desenvolvimento do processo de tratamento e adequação das técnicas tradicionais da reciclagem mecânica.

Isto ocorre devido à complexidade tecnológica das embalagens pós-consumo produzidas no país.

O uso de compatibilizante EPR na FP justifica-se quando as propriedades mecânicas requeridas do material estão relacionadas ao comportamento plástico e, de forma mais contundente, sob condições de impacto.

O processo de obtenção da FP desenvolvido permite que sejam estudados outros tipos de compatibilizantes, customizando os resultados às necessidades de desenvolvimento de produtos. Principalmente através da compatibilização não reativa que é menos dispendiosa tanto no que se refere ao processo quanto ao custo mais baixo dos compatibilizantes.

Outro aspecto importante neste sentido é o fato de que o mecanismo de compatibilização desenvolvido pela FP frente à compatibilização não reativa pode ser

analisado através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois se adequou ao modelo teórico proposto por Tang e Huang (1996).

9.2 Sugestões de trabalhos futuros

Devido à forte influência dos contaminantes poliméricos sobre as propriedades mecânicas da FP, principalmente na região de deformação plástica, sugerem-se estudos sobre o efeito do PET sob a influência do EPR em blendas PP/PEAD e PP/PEBD.

A literatura sobre as blendas PEAD/PEBD apresenta como polímeros miscíveis nas fases amorfas e imiscíveis na fase cristalina. A redução do módulo de elasticidade obtida na FP sem EPR pode estar relacionada à presença do PEBD.

Entretanto, não foram identificados estudos sobre blendas PP/PEAD/PEBD comparando a morfologia desenvolvida com e sem o copolímero randômico EPR.

Este pode ser o enfoque de investigação que viria a subsidiar informações para aprofundar o conhecimento sobre FP obtidas nos RSU.

A partir dos dados obtidos neste trabalho sobre o comportamento mecânico da FP em diferentes concentrações de EPR, é importante estudar outros compatibilizantes que podem reduzir o efeito dos contaminantes como o PET, já que há trabalhos envolvendo a compatibilização de blendas PET/PP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos – Classificação – NBR 10.004. Rio de Janeiro: ABNT.1987
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996. Sistema de Gestão Ambiental – Diretrizes Gerais sobre os Princípios, sistemas e Técnicas de Apoio – NBR ISSO 14.004. Rio de Janeiro: ABNT.
- ABPol. Associação Brasileira de Polímeros, Boletim Nº1. Rio de Janeiro. Março, 1998. Disponível em: http://www.ima.ufrj.br/abpol_rio/bol_fev98.htm. Acesso em: 25 fevereiro 2004.
- ALBANO, C.; Sánchez, G. e ISMAYEL, A. Recycling of polyolefins: part 1: Blends of two polymers. **Pure Appl. Chem**, A35(7&8), p. 1349-1361. 1998.
- ANDRADE, C. T. Dicionário de polímeros. Rio de Janeiro, Interciência, 2001
- ASTM Designation D 5033 - Standard Guide for the Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics. 2000.
- ANASTASIADIS, S. H.; GANCARZ, I. e KOBERSTEIN, J. T. **Macromolecules**, v.22, p.1449, 1989.
- BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; PRACELLA, M. Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene. **Polymer**, v.27, p.537-543, 1986.
- BARTCZAK, Z. e GALESKI, A. Changes in interface shape during crystallization in two-component polymer systems. **Polymer**, v.27, p.544 -548, 1986.
- BARTLETT, D.W.; BARLOW, J. W. and PAUL, D.R. Mechanical Properties of Blends Containing HDPE and PP. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.2351-2360, 1982.
- BEYER, S. e HERBOLD, W. Size Reduction of Waste Plastics. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Brandrup, J. (ed.), p.217, 1996.
- BISIO, A.L.; XANTHOS, M. How to Manage Plastics Waste – Technology and Market Opportunities. Hanser. Munich: p.83 – 90. 1994.

- BLOM, H. P.; TEH, J. W. e RUBIN, A. PE/PP Blends. IV. Characterization and Compatibilization of Blends of Postconsumer Resin with Virgin PP and HDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 2081-2095, 1998.
- BLOM, H. P.; TEH, J. W.; RUDIN, A. iPP/HDPE Blends: Interactions at Lower HDPE Contents. **Journal of Applied Polymer Science**, v.58, p.995-1006, 1995.
- BLOM¹, H. P.; TEH, J. W. e RUBIN, A. i-PP/HDPE Blends. III. Characterization and Compatibilization at Lower i-PP Contents. **Journal of Applied Polymer Science** . v.61, p.959, 1996.
- BLOM², H. P.; TEH, J. W. e RUDIN, A. iPP/HDPE Blends. II. Modification with EPDM and EVA. **Journal of Applied Polymer Science**, v.60, p.1405-1417, 1996.
- BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil: promulgada em 5 de outubro de 1988. Presidência da República. Casa Civil, Brasília. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em 22 de fevereiro de 2004.
- BRAUN, D. Simple methods for identifications of plastics. 4^a ed. Hanser. Munich: p.30-46, 1999.
- BRANDRUP, J; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G. (Ed.) Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: 1996.
- BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook** . 3^a ed. A. Wiley – Interscience Publication. N.Y. 1989.
- BREANT, P. Variations in the Mechanical Properties of and Products from Mixed Plastics Waste. **Makromol. Chem.**, Makromol. Symp., v.57. p.353. 1992.
- CAMACHO, W. e KARLSSON, S. NIR, DSC, and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained From Recycled Mixed Plastic Waste. **Polymer Engineering and Science**, v.41, p.1626-1632, 2001.
- CASTELLANOS, O. Laguna e COLLAR, E. P. Modification of Properties in PE Blendas from Recovered Urban Wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 2, p. 37-56, 1988.
- CASTILHOS, A.F. Relatório: Desenvolvimento de metodologia para capacitação de trabalhadores de centros de triagem de lixo. Porto Alegre: Disponível na Biblioteca do CEFET/RS-UNED Sapucaia do Sul. 2003.

- CEMPRE – Compromisso Empresarial para a Reciclagem. n.50, Março/Abril, 2000.
- CHO, K.; LEE B. H.; HWANG, K.; LEE, H. e CHOE, S. Rheological and mechanical properties of polyethylene blends. **Polymer Engineering and Science**, v.38, n.12, p.1969-1977, 1998.
- COSTA, Ana C. F. “Os caminhos dos resíduos sólidos urbanos na cidade de Porto Alegre, RS”. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 1998.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. e MARIA, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.1-13, 2003.
- DEANIN. R.D. e SANSONE, M. F. Polyblends of polyethylenes and polypropylenes: compatibility and practical properties. **ACS Polymer Preprints**, v.19(1), p.211, 1978.
- DMLU– Departamento de Limpeza Urbana. **Relatório Anual**. Porto Alegre, 2003.
- DOMINGUES, N. S. Jr. Novos Elastômeros Termoplásticos Baseados em Copolímeros Etilênicos produzidos via catálise com Metalocenos. Tese: PPGEM (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS . 2003.
- DOMSCH, B.H. Flammability and Odor Tests. In: Simple methods for identifications of plastics. 4^a ed., Hanser. Munich: Braun, D., p.44-45, 1999.
- EHRING, R.J. Plastics Recycling – Products and Processes. Hanser. Munich: p.10 – 23, 1992.
- ENGELMANN, P. V.; MONFORE, M. D.; DAAWKINS, E. W.; MCINERNEY, J.A. Extrusion-Compression of Commingled Resin Blends. **Plastics Eng.**, v.48, p.27, 1992.
- FAYT, R.; JÉRÔME, R. e TEYSSIÉ, P. H. **Journal of Polymer Science**, Polymer Physics Edition, v.20, p2209, 1982.

- FENG, H.; YE, C.; TIAN, J.; FENG, Z. and HUANG, B. Compatibilization effect of graftcopolymer on immiscible polymer blends:1 LLDPE/SBS/LLDPE-g-Ps systems. **Polymer**. v.39, n.10, p.1787-1792, 1998.
- FERRARA, G. e MELOY, T. P. Low dense media process: a new process for low-density solid separations. **Powder Technology**, v.103, p.151-155, 1999.
- GALESKI, A.; PRACELLA, M. e MARTUSCELLI, E. **Journal of Polymer Science**, Polymer Physics Editions, v.22, p.739, 1984.
- GATTIGLIA, E.; TURTURRO, A.; SERRA, A.; DELFINO, S.; TINIRELLO, A. In: Recycling of Plastics Materials. ChemTec Publishing. Toronto: Canadá. Mantia, F. P. La (ed.), p 39, 1993.
- GLEINSER, W.; BRAUN, H.; FRIEDRICH, C. H. R.; and CANTOW, H. J. Correlation between rheology and morphology of compatibilized immiscible blends. **Polymer**, v.35, n.1, p.128-134, 1994.
- GONZÁLES, M. A.; KESKKULA, H. e PAUL, D. R. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships. **Polymer**, v.36, n.24, p.4587-4603, 1995.
- GRÓF, I.; DURCOVA, O.; e JAMBRICH, M. Influence of um interfacial agent on the structure of polypropylene-poliamide fibres. **Colloid & Polymer Science**, v.270, p.22-28, 1992.
- GUPTA, A. K.; GUPTA, V. B.; PETERS, R. H.; HARLAND, W. G. e BERRY, J. P. The Effect of Addition of High-Density Polyethylene on the Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene and Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p. 4669-4685, 1982.
- HIDAWI, I. A.; HIGGINS, J. S. e WEISS, R. A. Flow-induced mixing and demixing in polymer blends. **Polymer**, v.33, p.2522-2529, 1992.
- HILL, M. J.; MONTES; P.; RAFIQ, Y. A. **Polymer**, v.39, n.5, p. 6669. 1998.
- Hill, M. J.; OIARZABAL, L.; HIGGINS, J. S. Preliminary studies of polypropylene/linear density polyethylene blends by transmission electron microscopy. **Polymer**, v.35. n.15, p 3332- 3337, 1994.

- HA, C. S. e KIM, S. C. Tensile Properties and Morphology of the Dynamically Cured EPDM and PP/HDPE Ternary Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.37, p.317-334, 1989.
- HAMAIS, Carlos A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, v.13, n.2, 2003.
- HOPE, P. S.; BONNER, J. G. e MILES, A. F. **Plastics Rubbers & Composites. Processing & Applications**, v.22, n.3, p.147,1994.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Censo 2000/2001. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/população/condicao_devida/pnsb/. Acesso em: 25 fevereiro 2004.
- INADA, K.; MATSUDA, R.; FUJIWARA, C.; NOMURA, M.; TAMON, T.; NISHIHARA, I.; TAKAO, T.; FUJITA, T. Identification of plastics by infrared absorption using InGaAsP laser diode. **Resources, Conservation and Recycling**, v.33, p.131-146. 2001.
- KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S; KALLITSIS, J. K.; LAMBERT, J-C. e STAPPEN , L. VAN DER. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. **Polymer**, v.36, n.23, p. 4453-4462, 1995.
- KAPLAN, D. S. Structure-property relationships in copolymers to composites: molecular interpretations of the Glass Transitions Phenomenon. **Journal of Applied Polymer Science**, v.20, p.2615-2629, 1976.
- KARGER-KOCSIS, J. e KISS, L. **Polym. Eng. Sci.**, v.27, p.254,1987.
- KRYSZEWSKI, M.; GALESKI, A.; PAKKULA, T. e GREBOWICZ, J. **Journal of Collid Interface Science**, v.44, p.85,1973.
- KUKALEVA, N.; SIMON, G. P. e KOSIOR, E. Modification of Recycled High-Density Polyethylene by Low-Density and Linear-Low-Density Polyethylenes. **Polymer Engineering and Science**. v.43, n.1, p.26-39, 2003.
- LEMMENS, J. Compatibilizers for Plastics. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Germany. J. Brandrup (ed.), p.315, 1996.
- LEMSTRA, P. J. e KIRSCHBAUM, R. Speciality products based on commodity polymers. **Polymer**, v.26, n.9, p.1372-1384, 1985.

- LIU, N.C. e BAKER, W.E. Reactive polymer for blend compatibilization. **Adv. Polymer Technology**, v.11, n.4, p.249-262,1992.
- LOHSE, D.J. **Polymer Engineering & Science**, v.26, p.1500, 1986.
- LOVINGER, A. J. e WILLIAMS, M. L. Tensile Properties and Morphology of Blends of Polyethylene and Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.25, p. 1703-1713m 1980.
- MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. Identificação de polímeros: uma ferramenta para a reciclagem. EDUFSCar, São Carlos, 1997.
- MANTIA, F. P. La. Recycling of heterogeneous plastics wastes. II – The role of modifier agents. **Polymer Degradation and Stability**. v. 42, p. 213-218, 1993.
- MARQUES, Gisela A. e TENÓRIO, Jorge A. S. Use of froth flotation to separate PVC/PET mixture. **Waste Management**, v. 20, p. 265-269, 2000.
- MENGES, G. Materials Fundamentals in Plastic Recycling. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Germany. J. Brandrup (ed.), p.3, 1996.
- MENGES, G.: OSSWALD, T.A. Materials Science of Polymer for engineers. Munich, Hanser, 1995.
- MICHAELI, W. e BITTNER, M. Classification. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Brandrup, J. (ed.), p.231, 1996.
- MOORE, E. P. (ed.). Polypropylene Handbook: polymerisation, Characterization, Properties, Processing, Applications. Hanser. Munich: Germany, p.211-235, 1996.
- NESS, K.E., NOSKER, J.J. Commingled Plastics. In Plastics Recycling – Products and Processes. Munich, Hanser, Ehring R.J (Ed): p.103-118, 1992.
- NOEL, O. F. e CARLEY, J. F. **Polymer Engineering & Science**, v.15, n.2, p.117, 1975.
- ORROT, M. J. e MALLOY, R. A. Annual Technology Conference-Society of Plastics Engineers, v.52, p.3059, 1994.
- OBIEGLO, C. e ROMER, K. **Kunststoffe**, v.86, n.4, p.256, 1996.
- PAPPA, G.; BOUKOUVALAS, C.; GIANNARIS, C.; NTARAS, N.; ZOGRAFOS, V.; MAGOULAS, K.; LYGEROS, A.; TASSIOS, D. The selective

dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. **Resources Conservation & Recycling**. Vol. 34, p.33-44, 2001.

- PAPADOPOULOU, C. P. e KALFOGLOU, N. K. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. **Polymer**, v. 41, p. 2543-2555, 2000.
- PAUL, D. R. e NEWMAN, S. Polymer blends. New York, Academic Press, v.2, p. 35, 1978.
- PAUL, D. R.; LOCKE, C. E. e VINSON, C. E. **Polymer Engineering and Science**. v.12, p.157, 1972.
- PRASAD, A. A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy methods. **Polymer Engineering Science**, v.38, n.10, p.1716-1738, 1998.
- PRIVALKO V.P. e NOVIKOV, V.V. The Science of Heterogeneous polymers: Structure and Thermophysical Properties. Wiley Ed. New York, p.58, 1995.
- PUKANSZKY, B.; TUDOS, F.; KALLO, A.; BODOR, G. Multiple morphology in polypropylene/ethylene-diene terpolymer blends. **Polymer**, v.30, p.1399, 1989.
- RICHARDSON, Mike J.; The Glass Transition Region. In: Calorimetry and Thermal Analysis of Polymer. Hanser. Munich: Mathot, F. F. (ed.), p. 180, 1994.
- ROSATO, D. V.: Rosato's plastics encyclopedia and dictionary. Hanser. Munich: p. 51, 1993.
- RUBIN, I.I. (Ed) Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons, NY. 1990.
- RUDIN, T. J. W. e KEUNG, J. C. Advances in Polymer Technology. v.13, n.1, p.1.1994.
- SACHS, I. Espaços, tempos e Estratégias do desenvolvimento. São Paulo: Vértice, p. 153, 1986.
- SANO, H.; YUI, H.; LI, H. e INOUE, T. Regularly phase-separated structure in an injection-molded blend of isotactic polypropylene and high density polyethylene. **Polymer**, v.39, n.21, p.5265-5267, 1998.

- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis. Campinas: CETEA: ITAL, p. 213, 2001.
- SCHAMP, E.; HANNEQUERT, J.P. (Ed.). Guia da reciclagem dos resíduos de embalagens domésticas . Association of Cities for Recycling . Brussels. P. 22. 1997.
- SCOTT, J. A. N. The mechanical recycling of mixed plastics waste. APME - Technical and Environmental Centre, Brussels, 1994.
- SCOTT, G.; GHAFAR, A. e SADRMOHAGHEGH, C. **European Polymer Journal**, v.17, p.941, 1981.
- SCOTT, G.; SADRMOHAGHEGH, C. e SETUDEH, E. **Polymer and Plastics Technology and Engineering**, v.24, n.(2&3), p.149, 1985.
- SCOTT, G.; HAJIAN, M. e SADRMOHAGHEGH. C. **European Polymer Journal**, v.20, n.2, p135, 1984.
- SHENT H.; PUGH R. J. e FORSSBER, E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. **Resources, Conservation & Recycling**, v.25, p. 85-109, 1999.
- SCHUBERT, H. Melt Processing of Mixed Plastics Fractions. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Brandrup, J. (ed.), p.375,1996.
- SCHURMAN, B. L.; NIEGERGALL, U.; SEVERIN, N.; BURGER, C.; STOCKER, W. e RABE, J. P. Polyethylene (PEHD)/polypropylene (iPP) blends: mechanical properties, structure and morphology. **Polymer**, v.39, n.22, p.5283-5291,1996.
- STACHURSKI, Z. H.; EDWARD, G. H; YIN, M. e LONG, Y. Particle Coarsening in Polypropylene/Polyethylene Blends. **Macromolecules**, v.28, n.6, p.2131-2137, 1996.
- STARKE, L.; FUNKE, Z.; KOLZSCH, N. Gemischte Kunststoffabfalle stofflich verwerten. In: Recycling and recovery of plastics. Hanser. Munich: Germany. J. Brandrup (ed.), p.723, 1996.
- SUPER, Michael S.; ENICK Robert M. e BECKMAN Eric J. Density-based separation of thermoplastics found in the post-consumer waste stream. **Resources Conservation & Recycling**, v.9, p. 75-88, 1993.

- TALL, S.; KARLSSON, S. e ALBERTSSON, A. C. **Polymers & Polymers Composites**, v.6, n.5, p.261, 1998.
- TAI, C. M.; LI, R. K. Y. e NG, C. N. Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends. **Polymer Testing**, v19, p.143-154, 2000.
- TANG, T. e HUANG, B. Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends. **Polymer**, v.35, n.2, p.281-285 1994.
- TEH, J. W.; NOORDIN, R.; LOW, A. K. Y. e KOK, C. M. Proceedings, **International Plastics Conference**, Kuala Lumpur, 22-24, 1985.
- TEH, J. W.; BLOW, H. P. e RUDIN, A. A study on the cristallization behaviour of polypropylene, polyethylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods. **Polymer**, v.35, n.8, p.1680-1687, 1994.
- THOMAS, G. e PFAENDNER, R. Evaluation of Properties of Post-Consumer Mixed Plastics and Virgin Plastics Blends – Compression and Injection Moulded Specimens. APME -Technical and Environmental Centre, Brussels, 1994.
- TSELIOS, C.; BIKIARIS, D.; MASLIS, V. e PANAYIOTOU, C. In situ compatibilization of polypropylene-polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. **Polymer**, v.39(26), p.6807, 1998.
- UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Hanser. Munich: p.23, 1989.
- VEZZOLI, A.; BERETTA, C. A.; LAMPERTI, M. In: **Recycling of Plastics Materials**. ChemTec Publishing. Toronto: Canadá. Mantia, F. P. La (ed.), p.123, 1993.
- VILLALBA, G., SEGARRA, M.; FERNÁNDEZ, A. I.; CHIMENOS, J.M.; ESPIELL, F. A proposal for quantifying the recyclability of material. **Resources, Conservation & Recycling**, v.37, p. 39-53, 2002.
- VOGL, O. Polyolefins: Syntheses and Structures. **Pure appl. Chem.**, A35(7&8), p.1017-1035, 1998.
- WASSERMAMM, A.I.; ESPÍNDOLA, L. C.; HOLTZ, N.; CARDOZO, N. S. M. e CASTILHOS, A. F. Recycling of commingled plastics. 3rd Mercosur Congress on Process Systems Engineering – EMPROMER (Env043), Santa Fé, Argentina, 2001.

- WIGNALL, G.D., CHILD, H.R.; SAMUELS, R.J. Structural characterization of semicrystalline polymer blends by small-angle neutron scattering. **Polymer**, v.23, p.957-963, 1982.
- WOODWARD, A.E. Atlas of polymer morphology. Hanser. Munich: Germany, p.351,1988.
- XANTHOS, M. Interfacial agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances. **Polymer Engineering and Science** Vol.28. Nº21. p. 1392-1400. 1988.
- XANTOS, M.; YOUNG, M. W.; and BIESENBERGER, J. A. Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends Compatibilized Through Functionalization. **Polymer Eng. Sci.**, v.30(6), p.355-365, 1990.
- ZAKIN, J.L.; SIMHA, R. e HERSKEY, H. **Journal of Applied Polymer Science**, v.10, p.1455, 1966.

ANEXO 1

ANÁLISE QUALITATIVA DE PLÁSTICOS

TESTE DE CHAMA

(Adaptado de Domsch, (1971) e Braun, (1999))

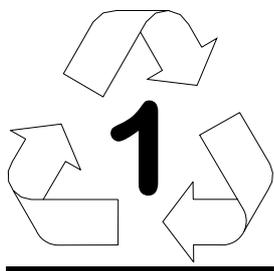
O comportamento de materiais poliméricos quando submetidos ao processo de combustão fornece elementos indicativos para análise qualitativa. Há quatro itens a serem observados na combustão de um polímero:

- 1) INFLAMABILIDADE
- 2) ASPECTO DA CHAMA
- 3) COMPORTAMENTO DO MATERIAL
- 4) ODOR

A precisão deste teste depende muito da experiência do executante. Isso se deve ao fato de que materiais poliméricos são misturas de uma ou mais resinas com diversos aditivos, os quais podem alterar o comportamento no processo de combustão. Informações como aspectos visuais, processamento e propriedades finais são úteis e encaminham à solução do problema de identificação.

Para uma maior eficácia na identificação dos plásticos, já está sendo aplicado em todo o mundo um sistema de codificação para recipientes plásticos, a fim de identificar o material com que foram confeccionados.

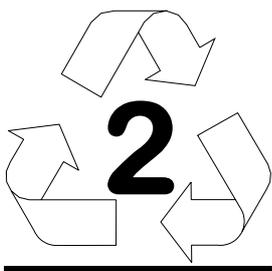
O sistema de identificação adotado no Brasil é o seguinte:



PET

Poli(tereftalato etileno)

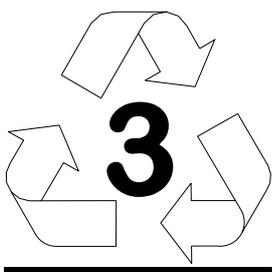
Utilizados em garrafas para refrigerantes, óleo alimentício, fibras, etc.



PEAD

Polietileno de alta densidade

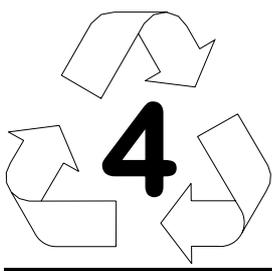
Utilizado na confecção de engradados para bebidas, baldes, garrafas para álcool, garrafas para produtos químicos domésticos, bombonas, tambores, tubos para líquidos e gases, tanques de combustíveis, filmes, etc.



PVC

Poli(cloreto de vinila)

Utilizado em tubos e conexões para água, encapamentos de cabos elétricos, garrafas para água mineral e para detergentes líquidos, lonas, calçados, esquadrias e revestimentos, equipamentos médico-cirúrgico, etc.



PEBD

Polietileno de baixa densidade

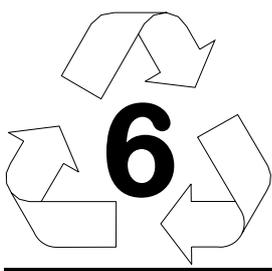
Utilizado nas embalagens de alimentos, sacos industriais, sacos para lixo, lonas agrícolas, filmes, etc.



PP

Polipropileno

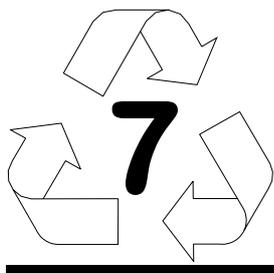
Utilizado em embalagens para massas e biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis, equipamentos médico-cirúrgico, fibras e fios têxteis, utilidades domésticas, autopeças, etc.



PS

Poliestireno

Utilizado na fabricação de aparelhos de som e TV copos descartáveis para água e café, embalagens alimentícias, revestimento interno de geladeira, etc.



OUTROS

Resinas plásticas não indicadas anteriormente, produtos co-extrusados, blendas poliméricas, etc.

PROCEDIMENTO:

Para ensaiar o comportamento de um plástico na chama, utiliza-se uma fonte tênue (Bico de Bunsen, isqueiro, etc.) a qual se submete uma pequena amostra do plástico utilizando uma pinça ou espátula.

Deve-se observar:

1) cuidadosamente o processo de queima do plástico no interior e fora da chama;

2) a formação de gotas do plástico fundido, assim como o odor, as cores da chama fora da fonte e a própria fumaça e fuligem;

Materiais que serão ensaiados : Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno de baixa densidade (PEBD), Poli(tereftalato etileno) (PET), Polipropileno (PP), Poli(cloreto de vinila) (PVC) e Poliestireno (PS).

1. Poli(etileno tereftalato) PET

a) Combustão: queima-se rapidamente e mantém a chama.

b) Aspecto da chama: amarela com bordas azul e com fumaça fuliginosa.

c) Comportamento do material: amolece facilmente, carboniza-se, estala e goteja.

d) Odor:

2. Polietileno de alta densidade - PEAD

a) Combustão: queima-se lentamente e mantém a chama.

b) Aspecto da chama: azul na parte inferior e amarela na superior, com fumaça branca.

c) Comportamento do material: amolece e goteja.

d) Odor: cheiro de vela.

3. Poli(cloreto de vinila) PVC

a) Combustão: difícil de queimar, extinguindo-se a chama logo em seguida.

b) Aspecto da chama: amarelada com toques verdes na base, fumaça branca.

c) Comportamento do material: Amolece e carboniza-se.

d) Odor: Característico do cloro (emissão de HCl).

4. Polietileno de baixa densidade - PEBD

Exatamente idêntico ao PEAD.

5. Polipropileno - PP

Exatamente idêntico aos polietilenos, porém o seu odor é um pouco mais “ardido”.

6. Poliestireno - PS

a) Combustão: queima-se rapidamente e mantém a chama.

b) Aspecto da chama: amarela, alaranjada quase vermelha com muita fumaça fuliginosa.

c) Comportamento do material: amolece e goteja.

d) Odor: Característico do monômero de estireno.

TESTE DE DENSIDADE

Para realização do “teste de densidade” foram utilizadas dois meios: água pura e água com cloreto de sódio cuja densidade foi de 1,10. Conforme Tabelas 2.1 e 2.1, podem ser separadas três frações neste dois meios.

Meio aquoso: na fração sobrenadante obtém-se a FP e os materiais expandidos e na fração mais pesada obtém-se PS, PVC e PET.

Meio salino (densidade 1,10): na fração sobrenadante obtém-se o PS e na fração mais pesada obtém-se PVC e PET.

Para o procedimento experimental, bastam vasilhames transparentes para as soluções, densímetro para faixa de densidade 1,10. Procede-se com a lavagem

da amostra com água e detergente para retirar todas as impurezas aderidas à sua superfície.

PROPRIEDADES MECÂNICAS

(Adaptado de Manrich et al (1997))

Transparência (resinas sem aditivos que eliminam esta propriedade)

Resinas transparentes: PET, BOPP, PVC, PS

Resinas translúcidas ou opacas: PEAD, PEBD, PP(homopolímeros), PSAI

Embranquiçamento

Avaliado quando o material é dobrado.

Resinas que exibem embranquiçamento: PP, PSAI, PS, PVC

Dureza

Avaliado quando o material é riscado com a unha humana.

Resinas que são passíveis de risco: PEBD, PEAD

Efeito dobradiça

Avaliado quando o material é dobrado.

Resinas que podem ser utilizadas em produtos que exigem efeito dobradiça:

PP

COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS

(Adaptado de Sarantópoulos 2001))

| Alimentos | Composições poliméricas mais utilizadas nas embalagens flexíveis |
|--------------------------|---|
| Leite em pó | PETmet/PE; |
| Sopas desidratadas | PETmet/PE; PET/PE/Al/PE; PET/Al/PE; BOPP/Al/PE |
| Coco ralado | PETmet/PE; BOPP/BOPPmet; BOPP/BOPPmet/PE; |
| Condimentos desidratados | PETmet/PE; PP; BOPP/BOPP; PET/PE |
| Açúcar | PEBD/PEBDL; PEBD |
| Farinha de trigo | PEBD/PEBDL; PEBD |
| Mistura para bolos | PE; PET/PE; PETmet/PE |

| | |
|--|---|
| Achocolatado | BOPP/PE/Al/PE |
| Sobremesa com baixo teor de gordura | PET/imp/PET/PE; PET/PE; PET/PE/Al/PE |
| Refresco em pó | PET/Al/PE; PET/PE/Al/PE; BOPP/BOPPmet/PE, Papel/PE/Al/PE |
| Sobremesa com alto teor de gordura | PET/Al/PE; PETmet/PE; BOPPcoex; BOPPcoex perolizado |
| Mistura para pão de queijo | BOPPmet/PE; PETmet/PE |
| Pães de forma | PE; PP; BOPP; BOPP/BOPP; BOPP/PP; BOPP/PE |
| Pão francês e italiano | PEBDmicroperfurado |
| Bolos de vida útil curta | BOPP; BOPO/BOPPmet; BOPP/PE; BOPP/BOPPperolizado/PE; PET/PE; PET/BOPP; PETmet/PE |
| Bolos de vida útil longa (até 4 meses em atm de N ₂) | PETmet/PE; BOPPmet/PE, BOPPmet/PP; BOPP/BOPPmet |
| Massa seca | PP, PEBD; BOPP; BOPP/BOPP; PP/PE; BOPP/PE; BOPP/PP; PET/PE; PET/BOPP/PE |
| Massa fresca | PA/PE; PET/PA/PE; |
| Macarrão instantâneo | BOPP/BOPP; BOPP/PE; PET/PE |
| Biscoitos e Cookies | BOPPcoex/BOPPcoex perolizado; BOPP/BOPPcoex metalizado; PET/PE/BOPOcoex metalizado, PETmet/PE; PETmet/BOPPcoex; PET/PE/Al/PE |
| Snacks (batata frita, amendoins e similares, confeitos) | BOPP/BOPPmet; PET/PETmet/PE; BOPPmet/PE/BOPPmet; BOPP/BOPPmet/lonômero; PET/PE/BOPPmet; PET/BOPPmet/PE; BOPP/BOPPperolizado; PET/BOPPmet; PET/PE/Al/PE; PET/PETmet/PET; |
| Cereais em geral | PEAD; PEAD/lonômeros; PEAD/EVOH/EVA; PEAD/EVA; BOPPmet/PE; BOPP/BOPPmet; PET/PE; PEAD/BOPP/revest. acrílico |
| Cereais em barra | PETmet/PE; BOPPmet/PE; BOPP/BOPPmet; PET/Al/PE |
| Chocolates em barra | BOPP; BOPPperolizado; PET, BOPP/PET; BOPPmet/PET; PVDC-BOPP/PETmet; PET/PE; BOPPmet; PETmet/PE; PETmet/BOPPcoex perolizado; PET/BOPPcoex metalizado |
| Bombons | PP; BOPP; PP/PPmet; PVC; PVCmet; PEBD; PET; PET/PEBD; PET/BOPPcoex perolizado; |
| Balas | PP; BOPP; PET; PVC; BOPPmet; PETmet; |
| Confeitos | PPmet/PP; BOPP/BOPPcoex metalizado; |

| | |
|--------------------------------------|---|
| | BOPP/BOPPcoex perolizado; PETmet/BOPP/PEBD. |
| Balas de goma | BOPP/PE; BOPP/BOPPcoex metalizado; BOPP/BOPPcoex perolizado; PET/PE; PET/BOPPcoex; PETmet/BOPPcoex; PET/BOPPperolizado; PETmet/BOPP/PEBD |
| Café torrado e moído | PETmet/PE; BOPPmet/BOPPcoex; BOPP/BOPPmet/PE |
| Café solúvel | PET/Al/PE |
| Sorvetes | verniz/papel/PEBD; verniz/Al/papel/PEBD; BOPP/BOPPcoex; BOPP/BOPPmet; BOPP/BOPPperolizado; PET/papel/PE |
| Maionese e molhos cremosos | PEBD/cartão duplex/PEBD/Al/poliolefinas; PET- PVDC/PEBD+PEBDL; PET/Al/PP; PET/Al/PE; PET/Al/PP; |
| Carnes e produtos cárneos congelados | PEBD ou PEBDL com ou sem PA, PVDC e/ou EVOH |
| Pescados congelados | PET/PET/Al/PEBD; PA/PEBD; PET/PEBD; EVA/EVA/PVDC/EVA; PEBD/PA/PEBD |
| Frutas e hortaliças congeladas | PET/PEBD |
| Pratos prontos congelados | PEAD |
| Carnes e aves frescas | PVC; PEBD, PEBDL, EVA E PEBD; PA/PE; PE/PA/PE, PA/Ionômero; PA/EVA; PA/EVA/PA/Ionômero; PE/PA/EVA; PA/PE/EVA; PA/EVOH/PA/PE; PA/Ionômero/EVA; PA/EVOH/EVA; EVA/EVOH/PE; EVA/PA/EVOH/EVA; PET/PE; PET/PA/PE; PET/EVOH/PE; PET-PVDC/PE; PA/PE; PE/PA/PE; PA/EVOH/PE; PE/EVOH/PE, EVA/PVDC/EVA |
| Carnes e aves processadas | PA/PE; PEBD/PA/PE; PEBD/PA/EVA; EVA/PA/EVA; PA/EVOH/PE; PA/EVOH/EVA; PA/EVOH/PA/PE; EVA/EVOH/PE; PET/PE; PET/Ionômero; PET/PA/PE; PET/PEBD/PA/PE; PET/PE; PET/Ionômero; PET/PA/PE; PET/PEBD/PA/PE; PETmet/PA/PE; PETmet/PA/Ionômero; BOPP/PA/PE; BOPP/PA/EVOH/PE. |
| Pescados | PE |
| Queijos frescos | PEBD; EVA/PVDC |
| Queijos macios | BOPP/papel; PP |

| | |
|---|---|
| Queijos semi-duros e filados | EVA/PVDC/EVA; PA/PEBD/EVOH; |
| Queijos duros | PET/PEBD; PETmet/PEBD; PET/PEBD/AI/PEBD; BOPP/BOPPmet/PEBD; PET/AI/PE |
| Queijos processados | PET-PVDC; PET-PVDC/PE; PET-PVDC/EVA |
| Frutas e hortaliças mininamente processadas (Fresh-Cuts) | PE; PP; PE/EVA; PVC; BOPP; PA/PE; BOPP/EVA; BOPP/PEBDL; |
| Pet Foods | PEBD/PEBDL; PEBDL/PEAD/PEBDL; PET/BOPPmet/PE; PET/PE/PETmet/PE; PEmet/PE; PETmet/PA/PE. |

ANEXO 2

RELATÓRIOS DE ENSAIOS MECÂNICOS

