UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RAYANE VELOSO DE CAMARGO

**Reciclagem mecânica-química de resíduos de filmes de polietileno de baixa
densidade em combinação com o polipropileno**

Lorena
2019

RAYANE VELOSO DE CAMARGO

Reciclagem mecânica-química de resíduos de filmes de polietileno de baixa densidade em combinação com o polipropileno

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron

Versão corrigida

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Veloso de Camargo, Rayane

Reciclagem mecânica-química de resíduos de filmes de polietileno de baixa densidade em combinação com o polipropileno / Rayane Veloso de Camargo; orientador Clodoaldo Saron - versão original - Lorena, 2019.
104 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em na Área de) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Reciclagem. 2. Reciclagem química. 3. Polietileno de baixa densidade. 4. Polipropileno. I. Título. II. Saron, Clodoaldo, orient.

Dedicatória

*À mãe-natureza, que nos oferece não mais nem menos do que
precisamos. Nos cabe apenas observar as leis da natureza, pois nela
sempre há um caminho;*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador Clodoaldo Saron pelos três anos de trabalho conjunto, por sua orientação muito bem direcionada e na medida certa. Pelos conselhos, pela calma e inteligência com os quais conduziu meu trabalho.

Aos meus pais Roque e Rejane, por serem pais extraordinários, por serem meus espelhos na vida e por me incentivarem tanto nesse caminho acadêmico.

À minha irmã Roseanne, que me inspirou a chegar até aqui como ninguém mais poderia fazer. Minha admiração por você é tão grande quanto o meu amor.

Ao meu parceiro Lucas Freire, pelo apoio nos momentos difíceis assim como pelas comemorações nas vitórias. E por acreditar na melhor versão de mim quando eu desacreditei. Pelo respeito e amor que você demonstra e é recíproco.

Aos amigos do grupo GPRPol pela paciência, companheirismo e generosidade comigo e no cumprimento dos seus deveres. Muito obrigada Camila Grillo, Diego Pinzon, Lívia Leite, Bianca Rodrigues, Denise Linz e Alexandre Dutra, vocês merecem todo o sucesso tanto na caminhada acadêmica/profissional como na caminhada pessoal.

Agradeço também a todos os amigos e colegas do Departamento de materiais, pelas conversas na pausa do cafézinho, no R.U. ou fora da universidade. Esses são momentos felizes que vou carregar para a vida e que fazem o dia-a-dia ganhar leveza.

Aos amigos e familiares em geral, por serem dádivas na minha vida e presentes de Deus.

À todos os funcionários e professores da Universidade de São Paulo, pela competência do serviço que me foram prestados, em especial ao Sr. Ailton, por ser uma pérola de criatividade e agilidade, sempre presente e solícito para com o meu grupo de estudos, Alberto da mecânica, Dainese, Francisco Paiva, Bento, Tavânia, Rita, à todos os bibliotecários, faxineiras, ao seu Brás pelas conversas pela manhã e tantos outros funcionários da universidade.

À Escola de Engenharia de Lorena e a Universidade de São Paulo.

À CAPES pelo auxílio financeiro do projeto e por incentivarem tantas outras pesquisas que um dia mudarão o mundo.

Desde já, à banca avaliadora pelas observações feitas que vieram a complementar e engrandecer o presente trabalho, em especial ao Professor Fábio pela oportunidade do estágio em docência e por todas as aulas desde a graduação.

Aos grandes mestres da humanidade e meus ídolos pessoais, Jesus, Sidarta Gautama (Budha), Mahatma Gandhi, Lao Tsé, Sócrates, Pitágoras, Leonardo da Vinci, Confúcio, Hipátia, Maomé, Alhazen, Faraday, Giordano Bruno, Helena Blavatsky, Frank Shuman, Sigmund Freud, Carl Sagan, Isaac Newton. Sou grata a esses gigantes pois sobre seus ombros posso ver mais longe. Sejam as suas mensagens de amor, de ciências ou, grande parte das vezes, de ambos.

E por fim, à filosofia, que é responsável pelo laço mágico que sustenta todos os agradecimentos acima e me torna uma mestrandia melhor, bem como uma filha, irmã, amiga, engenheira, professora e todos os papéis que posso assumir na vida através da busca pela sabedoria, da verdade expressa na ciência e do amor.

“Saber muito não lhe torna inteligente. A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo, onde e como aplica esta informação”;

Carl Sagan

RESUMO

CAMARGO, R. V. **Reciclagem mecânica-química de resíduos de filmes de polietileno de baixa densidade em combinação com o polipropileno.** 2019. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

O desafio da gestão dos resíduos gerados pela produção e consumo de produtos sempre acompanhou a humanidade, revelando-se um problema quando se trata do seu descarte e destinação. No entanto, nos últimos anos verifica-se um agravamento deste problema, dado o volume e diversidade de resíduos gerados. Em especial, os resíduos poliméricos merecem bastante destaque pelo seu grande volume nos aterros sanitários e pela poluição causada em diversos ecossistemas. A reciclagem deste material é apontada como uma alternativa e auxílio na solução do problema. O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um método de reciclagem do polietileno de baixa densidade que envolve operações de processamento mecânico e tratamento térmico e químico do material. Para isto, blendas de resíduos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) com até 30 % em massa de PP foram preparadas com a incorporação de catalisadores do tipo zeólita ZSM-5 e Ziegler-Natta e submetidas ao tratamento térmico em condições controladas de temperatura e atmosfera de nitrogênio. Os resultados obtidos mostram a ação do catalisador zeólita ZSM-5 como modificador da estrutura polimérica já na etapa de processamento termomecânico do material. Os catalisadores proporcionam mudanças consideráveis nas propriedades das blendas PEBD/PP, de acordo com as condições em que os ensaios são realizados. O tratamento de resíduos poliméricos em presença de catalisadores apresenta potencial para a reciclagem de resíduos poliméricos podendo gerar materiais reciclados com propriedades melhoradas.

Palavras chaves: Reciclagem. Reciclagem química. Polietileno de baixa densidade.

ABSTRACT

CAMARGO, R. V. Mechanical-chemical recycling of low density polyethylene film waste in combination with polypropylene. 2019. 104 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 2019.

The challenge for the waste management generated by the production and consume of products has always followed the Humankind, showing as a problem for discard and destination. However, in the last years an aggravation of this problem has been verified due to the volume and diversity of the waste produced. Particularly, the polymeric waste has a great prominence due to the large amount in landfills and pollution caused in several ecosystems. The polymeric recycling is indicated as an alternative for the problem. The aims of this study had been the development of a method for the recycling of the low-density polyethylene (LDPE) that involves mechanical processing operations and thermal-chemical treatment of the material. For this reason, blends of LDPE waste and polypropylene (PP) containing until 30 wt% of PP has been prepared with incorporation of zeolite ZSM-5 and Ziegler-Natta catalyst and submitted to thermal treatment under controlled conditions of temperature and nitrogen flow. The results presents the action of zeolite catalyst as modifier of the polymeric structure during step of the thermomechanical processing of the material. The catalysts have caused considerable changes on the properties of LDPE/PP blends, according to the experimental conditions. The treatment of polymeric waste in presence of catalyst shows potential for the recycling of polymeric materials and can generate recycled materials with improved properties.

Keywords: Low density polyethylene. Recycling. Chemical recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Percentual em massa dos principais materiais descartados no Brasil.	24
Figura 2 - Identificação de produtos termoplásticos para facilitar a reciclagem.	24
Figura 3 - Composição gravimétrica da coleta seletiva.	25
Figura 4 - Composição gravimétrica dos termoplásticos da coleta seletiva.	26
Figura 5 – Cadeia produtiva do segmento de reciclagem dos termoplásticos.	27
Figura 6 - Fluxograma genérico da reciclagem química.	29
Figura 7 - Reação de síntese do polietileno	30
Figura 8 – Esquema de um reator com leito fluidizado.	31
Figura 9- Morfologia do PEBD e suas ramificações.	31
Figura 10 - Reação de síntese do polipropileno.	32
Figura 11 – Possíveis taticidades do polipropileno.	33
Figura 12 – Estrutura dos tetraedros AlO_4 na zeólita.	37
Figura 13 - Fluxograma esquemático das etapas de desenvolvimento do projeto.	41
Figura 14 - Ilustração dos elementos da rosca de extrusão.	43
Figura 15 – Estágios antes do processamento termomecânico.	45
Figura 16 - Estágios entre e após os processamentos termomecânicos.	46
Figura 17 - Tanque de resfriamento utilizado na terceira etapa do trabalho.	47
Figura 18 – Análise termogravimétrica dos materiais.	53
Figura 19 – Análise de DSC do polietileno e do polipropileno.	55
Figura 20 – Análise de DSC da blenda PEBD/PP em presença e ausência de zeólita.	55
Figura 21 – Análise de DSC da blenda PEBD/PP em presença e ausência de catalisadores zeólita e Ziegler-Natta.	57
Figura 22 - Material logo após tratamento no forno.	58
Figura 23 - Aspecto dos 8 materiais testados com 30% de PP e 5% de ZSM-5 obtidos após tratamento térmico e suas respectivas temperaturas de tratamento e adição de Ziegler-Natta.	59
Figura 24 – Curvas de DSC dos materiais em diferentes condições de tratamento térmico.	61
Figura 25 – Materiais moídos após modificação química na Etapa 4.	62
Figura 26 – Corpos de prova de impacto das etapas 1, 2, 4 e 5.	63
Figura 27 – Curvas de TGA para as composições da Etapa 1.	64

Figura 28 - Curvas de TGA para as composições da Etapa 4.....	65
Figura 29 - Comparação entre curvas de TGA para blendas PEBD/PP com 30% de PP....	67
Figura 30 – Curvas de DSC para todas as composições da Etapa 1.	68
Figura 31 - Curvas de DSC para todas as composições da Etapa 4.....	70
Figura 32 – Resistência à tração das blendas.	72
Figura 33 – Comparação da resistência à tração entre etapas.	73
Figura 34 – Módulo de Young das blendas.	75
Figura 35 - Comparação do Módulo de elasticidade entre etapas.	76
Figura 36 – Alongamento na ruptura das blendas.....	77
Figura 37 - Comparação do alongamento na ruptura entre etapas.....	78
Figura 38 – Resistência ao impacto das blendas.....	80
Figura 39 - Comparação da Resistência ao Impacto entre etapas.....	81
Figura 40 - Espectros de FTIR no modo de transmitância na etapa 1.	83
Figura 41 - Comparação de espectros do polietileno reciclado e do polipropileno virgem no FTIR.	84
Figura 42 - Espectros do FTIR da Etapa 4.....	85
Figura 43 - Comparação dos espectros das amostras com 30% de PP para as etapa 1, 2, 4 e 5 no FTIR usando normalização a partir da banda em 1465 cm^{-1}	86
Figura 44 - Relação entre intensidades de bandas das blendas entre as Etapas 1, 2 e 4.	87
Figura 45 - Resultados de índice de fluidez das blendas.	88
Figura 46 – Comparação entre os Índices de Fluidez das Etapas 1, 2, 4 e 5.	90
Figura 47 - Resultados de Índice de fluidez das blendas na Etapa 4.	91
Figura 48 - Imagens de MEV com ampliação de 5000x.....	92
Figura 49 - Imagens de MEV dos materiais da etapa 1 com ampliação de 5000x.	93
Figura 50 - Imagem de MEV do material E2PP30 da etapa com ampliação de 10000x.....	94
Figura 51 - Imagens de MEV dos materiais da etapa 4 com ampliação de 5000x.	95
Figura 52 – Espectro do ponto 1 mapeado da amostra E4PP30.	96
Figura 53 - Imagem de MEV do material E5PP30 da etapa 5 com ampliação de 5000x....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estimativa dos benefícios econômicos e ambientais gerados pela reciclagem. .	23
Tabela 2 –Identificação dos materiais do estudo de acordo com a composição e etapas do trabalho	42
Tabela 3 - Perfil de temperatura na extrusão.	43
Tabela 4 - Perfil de temperatura na injeção.	44
Tabela 5 - Condições de teste da etapa 3.	47
Tabela 6 – Temperaturas de decomposição térmica dos materiais na Etapa 1.....	53
Tabela 7 – Resultados de DSC dos materiais da Etapa1.	56
Tabela 8 – Resultados de DSC dos materiais em diferentes condições de tratamento térmico.	59
Tabela 9 – Temperaturas de decomposição térmica das composições na Etapa 1.	65
Tabela 10 – Temperaturas de decomposição térmica das composições na Etapa 4.	66
Tabela 11– Cristalinidade das amostras na etapa 1.	69
Tabela 12 – Cristalinidade das composições na Etapa 4.	69
Tabela 13 - Propriedades mecânicas das blendas em todas as etapas.	71
Tabela 14 – Resistência ao impacto das blendas em todas as etapas.	79
Tabela 15 – Bandas características dos alcanos no espectro de FTIR.....	82
Tabela 16 – Resultados do Índice de Fluidez para todas as etapas.....	89
Tabela 17 - Composição dos elementos que compõe os espectros mapeados da amostra E4PP30.....	96

LISTA DE SIGLAS

DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
USP	Universidade de São Paulo
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PNRS	Política nacional dos resíduos sólidos
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
Z-N	Ziegler-Natta
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier
MFI	Índice de Fluidadez Mássica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
TGA	Análise Termogravimétrica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Resíduos sólidos	21
2.1.1	Problemas Relacionados aos Resíduos Sólidos	21
2.1.2	Gestão de Resíduos Sólidos no Brasil	22
2.2	Resíduos Poliméricos e Reciclagem	22
2.3	Reciclagem de Poliolefinas	30
2.4	Catalisadores para a reciclagem química de poliolefinas	34
2.4.1	Catalisadores Ziegler-Natta	35
2.4.2	Catalisadores ZSM-5	36
3	OBJETIVOS	38
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	39
4.2.1	Processamento dos materiais	39
4.2.1.1	Aglutinação	39
4.2.1.2	Secagem	40
4.2.1.3	Pré-mistura e Extrusão	42
4.2.1.4	Moldagem por Injeção	43
4.2.1.5	Modificação química (Reciclagem Química)	46
4.2.2	Ensaio de Caracterização	48
4.2.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	49
4.2.2.2	Ensaio de tração	49
4.2.2.3	Ensaio de Impacto	49
4.2.2.4	Índice de fluidez (MFI)	50
4.2.2.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
4.2.2.6	Análise termogravimétrica (TGA)	51
4.2.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Ação do catalisador zeólita durante processamento termomecânico dos materiais	52
5.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	52

5.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
5.2	Testes de condições para tratamento térmico (Etapa 3).....	58
5.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
5.3	Avaliação das blendas de diferentes composições antes e depois do tratamento térmico (Etapas 1, 2, 4 e 5).	62
5.3.1	Análise termogravimétrica (TGA)	63
5.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
5.4	Ensaio de tração	71
5.5	Resistência ao impacto	78
5.6	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	82
5.7	Índice de fluidez (MFI)	87
5.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
6	CONCLUSÕES.....	98
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos gerados pelo consumo humano sempre causaram poluição e transtornos. Entretanto, com o aumento da população global e o consumo crescente de produtos industrializados, os resíduos sólidos se tornaram um desafio de gerenciamento para as cidades e uma ameaça direta ao meio ambiente. Existem muitas complicações ambientais, sociais e econômicas atreladas à problemática dos resíduos sólidos, especialmente os urbanos, que têm elevado volume.

Em particular, os resíduos sólidos poliméricos têm merecido atenção especial pelo fato do uso crescente, com destaque às embalagens que apresentam ciclo de vida muito curto, e pelos problemas ambientais que estes têm provocado. Os danos causados pela inadequada administração desses resíduos afetam os ecossistemas em todas as partes do mundo. Como exemplo, calcula-se que o número de sacolas plásticas depositadas atualmente nas águas oceânicas e fluviais corresponda a cerca de 15 sacolas por m² de praia no mundo. Estima-se que 93% da população global viva em 192 países que têm costas litorâneas e que, apenas no ano de 2010, aproximadamente 11% dos resíduos gerados por estes países foram plásticos, sendo que até 4,6% destes resíduos tenham chegado nos oceanos, ou seja 12,5 toneladas de resíduos poliméricos. Uma solução à esta gestão inadequada dos resíduos exigiria infraestrutura e investimento substancial, principalmente em países de rendas baixa e média. (JAMBECK et al., 2015)

A reciclagem é uma das alternativas mais adequadas para lidar com os resíduos sólidos, uma vez que permite reduzir o volume de resíduos, diminuir os impactos ambientais, gerar novos produtos, diminuir a demanda por matérias primas para processos produtivos de materiais e economizar recursos naturais. Entretanto, a reciclagem não é um processo simples e trivial e apresenta forte dependência de diversos setores como indústrias, população, governos, poderes legislativos e entidades de pesquisa. Atualmente o fator preponderante para a reciclagem é o mercado. Desta forma, alguns materiais como o alumínio e o polímero poli(tereftalato de etileno) (PET), com maior valor comercial, apresentam altos índices de reciclagem, enquanto filmes de polietileno representam um desafio para a reciclagem por serem baratos, incorporarem impurezas ou estarem combinados com outros materiais (FORMIGONI, 2007)

O desenvolvimento ou aperfeiçoamento de técnicas para a reciclagem de polímeros, no sentido de agregar valor comercial aos produtos reciclados ou gerar novos materiais com melhor relação custo/benefício, são fundamentais para aumentar a viabilidade da reciclagem.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a reciclagem de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) em presença de frações reduzidas, e adicionadas separadamente, de polipropileno (PP) por meio da combinação de métodos de reciclagem mecânica e química, gerando sistemas PEBD/PP na forma de blendas compatibilizadas ou copolímeros com propriedades mecânicas diferenciadas.

A proposta do trabalho é inédita e visa contribuir para o desenvolvimento de alternativas de reciclagem do polietileno, que representa atualmente um dos maiores desafios para a reciclagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos sólidos

A Lei 12.305 de 2010 que disciplina sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelece em seu artigo 3º, o conceito de resíduos sólidos:

Resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

2.1.1 Problemas Relacionados aos Resíduos Sólidos

O resíduo sólido descartado de forma inadequada causa uma série de problemas ao meio ambiente, uma vez que a decomposição da matéria orgânica produz líquidos, conhecidos como chorume, e gases que poluem a água, o solo e o ar. Os gases podem também ser produzidos na queima dos resíduos, sendo que estes podem gerar substâncias tóxicas ao homem e aos demais seres vivos. Há ainda outros problemas ocasionados pela disposição inadequada dos resíduos sólidos como o assoreamento dos rios quando são dispostos às margens destes, contaminação do solo por longos períodos de tempo, o que impossibilita a agricultura, a degradação da paisagem e a depreciação da terra cultivável. (LANGE, 2007)

O lixo depositado em lixões a céu aberto ou em terrenos baldios atrai animais conhecidos como pragas urbanas, aumentando a transmissão de doenças infecciosas, parasitoses, amebíase etc. Pode ainda permitir o desenvolvimento de larvas de mosquitos vetores de doenças como a dengue e a leishmaniose (A FOLHA, 2012). Além disso, alguns pássaros quando atraídos pelos lixões próximos de aeroportos podem provocar acidentes aéreos (REIDLER; GUNTHER, 2002).

Outro problema, agora de ordem social, é o trabalho de crianças e de adolescentes cada vez mais frequentes em lixões, assim se expondo a riscos e deixando de frequentar a escola.

2.1.2 Gestão de Resíduos Sólidos no Brasil

A gestão de resíduos sólidos apresenta o conjunto de decisões estratégicas e das ações voltadas à investigação de soluções para os resíduos sólidos, envolvendo políticas, instrumentos e aspectos institucionais e financeiros. A gestão é uma competência de todos, seja o cidadão, as empresas ou o Estado nas esferas federal, estadual e municipal (MANSOR et al., 2010). Ela é regida majoritariamente pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

A Lei nº 12.305 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo os perigosos; às atribuições dos geradores e do poder público e aos recursos econômicos aplicáveis. Uma das maiores estratégias da nova política, vigente desde 2010, é a obrigatoriedade na elaboração de planos e a promoção de pactos setoriais rígidos por parte de todos os entes federados. Este artifício fornecerá instrumentos adequados para que todo cidadão e cada setor da sociedade façam a sua parte na gestão compartilhada dos resíduos sólidos, observando-se a prevenção quanto à geração, a reutilização, a reciclagem, ao tratamento e a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010; LEME; MARTINS; BRANDÃO, 2012)

2.2 Resíduos Poliméricos e Reciclagem

A reciclagem dos resíduos poliméricos é o resultado final de etapas intermediárias de coleta e separação por tipo e processamentos dos polímeros. Com o advento da reciclagem, a quantidade de resíduos em aterros e lixões foi reduzida (FRANCIS, 2017). Os benefícios potenciais da reciclagem para a sociedade brasileira, caso todo o resíduo reciclável que é encaminhado para aterros e lixões nas cidades brasileiras fosse reciclado, são estimados em R\$ 8 bilhões anuais. O potencial da reciclagem dos resíduos poliméricos, sozinho, é de 5,8 bilhões, conforme a Tabela 1 mostra. Esse levantamento mostra o quanto se pode gerar de recursos com a reciclagem de materiais (MOTA; ALVAREZ, 2012).

Tabela 1 - Estimativa dos benefícios econômicos e ambientais gerados pela reciclagem.

Materiais	Benefício por tonelada (R\$/t)	Quantidade disponível nos resíduos coletados (t/ano)	Benefício potencial total (R\$ mil/ano)
Aço	88	1.014	89.232
Alumínio	2.941	166	488.206
Celulose	241	6.934	1.671.094
Polímeros	1.107	5.263	5.826.141
Vidro	18	1.110	19.980
Total			8.094.653

Fonte: IPEA (2010)

Muitos dos materiais que poderiam ser reciclados no Brasil ainda continuam sendo destinados a aterros e lixões. Estima-se um total de 78,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos gerados no país em 2016, dos quais infere-se que 10 milhões seriam resíduos poliméricos, e 7 milhões de toneladas do total de resíduos gerados não foram destinadas a coleta alguma (ABRELPE, 2016). Segundo levantamento realizado pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico-ABIPLAST (2016), cerca de 80% do resíduo urbano foi destinado a lixões, aterros ou reciclagem e o restante, de 20%, recebe diversos tipos de destinação, majoritariamente inapropriadas como serem enterrados, queimados, jogados em logradouros, rios, mares, entre outros. Uma das pontes entre o resíduo e a reciclagem é a coleta seletiva. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos, em 2010, impôs que todos os municípios brasileiros deveriam operar um programa de coleta seletiva até o ano de 2014. No entanto, em 2018, apenas 22% dos municípios formalizaram essa exigência (CEMPRE, 2018).

De todo o volume do resíduo urbano descartado no Brasil, o polimérico representa uma porcentagem relevante de 14%, conforme representado na Figura 1. Uma das principais questões na reciclagem de resíduos termoplásticos é o sistema de coleta seletiva e triagem (considerando abrangência e eficiência), pois uma das dificuldades técnicas em se reciclar os resíduos termoplásticos pós-consumo está no fato dos diferentes tipos de resinas se encontrarem misturados. Uma das formas de fazer essa separação leva em conta características físicas e de degradação dos termoplásticos. Polímeros com mesmas características são reciclados conjuntamente. Existe uma Norma Técnica para a identificação dos produtos termoplásticos e suas respectivas matérias-primas a fim de facilitar o processo de reciclagem, como mostrado na Figura 2 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008; SILVA, 2010; ABIPLAST, 2016).

Figura 1 – Percentual em massa dos principais materiais descartados no Brasil.

Fonte: Adaptado (ABIPLAST, 2016)

Figura 2 - Identificação de produtos termoplásticos para facilitar a reciclagem.

Fonte: (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

Em 2014 a produção física de polímeros reciclados foi de 615 mil toneladas, o que ainda é pouco comparado aos 6,24 milhões de toneladas de termoplástico virgem produzidas no mesmo ano no Brasil (ABIPLAST, 2015). Em uma pesquisa revelou-se que mais de um décimo da composição gravimétrica da coleta seletiva municipal de todo o Brasil é composto por resíduos poliméricos, sendo que praticamente a metade desses materiais são compostos por polietilenos (PE) e polipropileno (PP) (CEMPRE, 2018). A composição gravimétrica dos resíduos da coleta seletiva é ilustrada nas Figuras 3 e 4.

A Figura 3 mostra que 24% da composição da coleta seletiva é composta por rejeitos. É válido ressaltar a diferença entre os termos “resíduo” e “rejeito”. Conforme apresentou Cortez (2016) em seu estudo, os resíduos são sobras dos recursos industriais, de consumo, entre outros que podem ser reutilizados ou reciclados. Rejeitos são materiais que não são passíveis de tratamento algum, sendo considerados como inúteis ou um empecilho. É possível que alguma fração de materiais poliméricos esteja inclusa nessa porcentagem de rejeitos, mas que devido ao elevado estágio de degradação desses materiais não seja possível reciclá-los pelas maneiras convencionais.

Figura 3 - Composição gravimétrica da coleta seletiva.

Fonte: Adaptado (CEMPRE, 2018)

É visualizável na Figura 4 que o polipropileno (PP) e polietilenos (PEBD e PEAD) somam 40% da porcentagem da composição gravimétrica da coleta seletiva. Há um grande potencial na reciclagem de ambos os resíduos poliméricos (CEMPRE, 2018).

Figura 4 - Composição gravimétrica dos termoplásticos da coleta seletiva.

Fonte: Adaptado (CEMPRE, 2018)

Essencialmente, o ciclo da cadeia da reciclagem dos termoplásticos pode ser descrito a partir do surgimento do produto inicial, feito com matéria prima virgem ou não, e que será consumido e dará origem a um resíduo. Numa condição ideal, os procedimentos que seguem a geração do resíduo seriam o “descarte seletivo, a coleta seletiva, a triagem e acondicionamento, reciclagem, industrialização (que transforma o material em um produto de interesse social), comercialização e consumo”. Este ciclo é ilustrado na Figura 5. Alguns dos processos físicos, químicos e termomecânicos que podem estar envolvidos na reciclagem dos polímeros termoplásticos são a moagem, a lavagem, secagem, aglutinação, extrusão, granulação entre outros.

Figura 5 – Cadeia produtiva do segmento de reciclagem dos termoplásticos.

Fonte: Adaptado (ABIPLAST, 2017)

Todos os termoplásticos são em teoria recicláveis, e vários tipos de reciclagem podem colocá-los em seus ciclos de vida novamente. São elas:

Reciclagem primária: É a reciclagem de resíduos da indústria plástica, geralmente proveniente de “peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria fábrica”. Por ser uma matéria-prima considerada limpa e que foi fundida apenas uma vez, garante um produto final com características muito parecidas com o polímero virgem.

Reciclagem secundária: É a reciclagem termomecânica dos resíduos pós-consumo considerados “sujos”, ou seja, os domiciliares e comerciais. Nessa etapa os resíduos termoplásticos são processados em extrusoras para retomar a forma de grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros materiais para diversas aplicações.

Reciclagem terciária ou química: Trata-se da despolimerização de plásticos de qualquer natureza, convertendo-os em monômeros, oligômeros e produtos de baixa massa molar, que poderão ser reutilizados como produtos químicos em refinarias ou centrais petroquímicas.

Reciclagem quaternária ou energética: É um processo de recuperação de energia baseado na combustão dos resíduos plásticos. A diferença principal entre este processo e a

incineração é que a primeira utiliza apenas resíduos plásticos como combustível para gerar energia elétrica (FRANCHETTI; MARCONATO, 2003; ZANIN; MANCINI, 2015).

A reciclagem primária e a secundária podem ser classificadas como reciclagem mecânica, respectivamente para resíduos industriais e pós-consumo. O primeiro tipo conta com as vantagens de ter menor contaminação por corpos estranhos do que a segunda, possibilitar a eliminação de algumas etapas de limpeza, além do fato de que a composição e processamento do material já serem conhecidos pelo fabricante. Por esses motivos, muitas vezes, o próprio fabricante se encarrega de redirecionar o material de volta ao seu ciclo. Já as vantagens da reciclagem secundária são o baixo custo, facilidade de obtenção do resíduo e a grande quantidade de material polimérico recolocado no mercado. Uma das maiores desvantagens é a ocasional contaminação das águas de lavagem e a falta de fonte de suprimento regular e confiável de material para o processamento (LERICI, 2015; (KUMAR; PANDA; SINGH, 2011; INSTITUTO DO PVC, 2017). A reciclagem mecânica ou transformação mecânica leva à produção de grânulos (pellets), novos produtos plásticos ou até mesmo produtos iguais ao descartado originariamente e depende muito do polímero a ser processado. Alguns termoplásticos ajustam-se muito bem ao processo, como as embalagens plásticas de bebidas, e preservam quase que inteiramente as propriedades físicas, químicas e mecânicas da matéria prima virgem (FORLIN; FARIA, 2002). No entanto, quando se trata de uma mistura de plásticos, o produto final geralmente tem propriedades mecânicas inferiores. É comum na reciclagem mecânica haver polímeros de diversos tipos misturados entre si, como é o caso de garrafas PET ou PE juntamente com tampas de PP. Algumas misturas, incluindo papéis, adesivos e tintas eventualmente agrupadas fisicamente são admissíveis em uma quantidade relativamente pequena, sem que a reciclagem seja comprometida (ZANIN; MANCINI, 2015).

O Brasil recicla por métodos mecânicos cerca de 20% do resíduo polimérico que produz, sendo este índice similar ao da média Europeia (PLASTIVIDA, 2012). Destaca-se neste contexto o polímero poli (tereftalato de etileno) (PET), cujo índice de reciclagem é de 55%, atrás somente do Japão, que recicla cerca de 65% do PET.

A reciclagem química ou terciária que corresponde à despolimerização das cadeias poliméricas, e dessa forma a recuperação dos monômeros originais e oligômeros de diversas massas molares também pode ser direcionada para a produção de combustíveis, matéria-prima petroquímica e até uma nova polimerização para a fabricação de novos produtos termoplásticos, ou de outros materiais (AFONSO, 2005). Uma das maiores vantagens desse tipo de reciclagem é a qualidade dos produtos finais, praticamente igual ao do polímero

original. Além disso, essa reciclagem permite tratar mistura de plásticos, com aceitação de um relativo grau de contaminantes como tintas e papéis. Tal tolerância pode significar uma economia com gastos de pré-tratamento, coleta e seleção (PLASTIVIDA, 2016). Um esquema típico da reciclagem química, mostrado na Figura 6, consiste na hidrogenação, gaseificação e pirólise, ou decomposição por aquecimento do resíduo plástico. Este resíduo é aquecido e hidrogenado para a obtenção de hidrocarbonetos e, desta reação, resultam resíduos de destinação opcional a quem recicla, bem como gases e óleos que são separados e enviados a refinarias para reaproveitamento como matéria-prima ou utilização como combustíveis.

Figura 6 - Fluxograma genérico da reciclagem química.

Fonte: (PIVA;WIEBECK, 2004)

A pirólise, processo de maior interesse na reciclagem química, pode ser catalítica ou térmica, dependendo do tipo de polímero.

O fracionamento térmico, ou pirólise térmica, envolve a degradação do polímero por meio do aquecimento em ausência de oxigênio. Esse processo geralmente ocorre em temperaturas entre 500-800° C e resulta na formação de uma fração carbonizada e uma fração volátil que pode ser separada em óleos de hidrocarbonetos condensáveis e um gás não-condensável de alto poder calorífico. A proporção de cada fração e a sua composição precisa depende principalmente da natureza do polímero, mas também das condições do processo (KUMAR; PANDA; SINGH, 2011).

Outra alternativa é a pirólise catalítica, que ocorre com a ação de catalisadores para a obtenção de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos de alto valor agregado. Apesar do custo adicionado ao processo, a pirólise catalítica melhora de diversas formas o processo puramente térmico. Algumas vantagens são a redução do número de produtos gerados, alta seletividade entre certos produtos baseados nas características dos catalisadores e ainda a redução do tempo de reação e as temperaturas do processo para 350-550°C (LERICI, 2015)

2.3 Reciclagem de Poliolefinas

O polietileno e o polipropileno são os principais representantes dos polímeros conhecidos como poliolefinas. O polietileno é um dos polímeros mais usados no Brasil e no mundo em razão da facilidade de processamento, diversidade, flexibilidade, propriedades térmicas e mecânicas. É um polímero parcialmente cristalino, com cristalinidade entre 50% e 80% e suas propriedades variam de acordo com a quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A temperatura de fusão desse polímero é de aproximadamente 115°C e sua densidade está entre 0,912 e 0,925g/cm³ (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

Este polímero é sintetizado por meio de uma reação de adição em cadeia a partir do monômero etileno (EBEWELE, 2000). Essa reação é representada na Figura 7.

Figura 7 - Reação de síntese do polietileno

Fonte: (EBEWELE, 2000)

De acordo com o controle do processo de síntese, várias formas comerciais de polietileno podem ser produzidas, que estruturalmente se diferenciam sobretudo pelo número e tamanho de ramificações na cadeia principal, massa molar e distribuição de massa molar. As principais formas comerciais são o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD).

Existe uma grande diversidade de reatores empregados na polimerização, sendo que cada um depende do processo de polimerização. São exemplos os tanques de agitação verticais/horizontais, tubos de alta pressão, reatores de leito fluidizado/rotação (*loop and fluidized-bed reactors*), etc. Na maior parte das vezes, as poliolefinas como o polietileno e o

polipropileno são produzidos a partir de reator de leito fluidizado, como o ilustrado na Figura 8. Nesse reator, as condições de operação para a polimerização do PEBD é de 100 °C e a pressão de 1 MPa (AKAY, 2013).

Figura 8 – Esquema de um reator com leito fluidizado.

Fonte: Adaptado (AKAY, 2013)

A Figura 9 mostra uma representação da morfologia de PEBD, em que se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, entre outras (BILLMEYER, 1984; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

Figura 9- Morfologia do PEBD e suas ramificações.

Fonte: Própria da autora.

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico basicamente linear e semicristalino, podendo ser isotático e sindiotático. Por ser economicamente interessante de ser processado e por ter ótimas propriedades, tanto térmicas como mecânicas, o polipropileno experimentou um crescimento repentino no mercado dos polímeros, especialmente na indústria automobilística. Esse polímero pode ser adaptado para uma

diversidade de aplicações, por meio de processos tal como copolimerização, orientação e outras técnicas. Algumas propriedades interessantes desse polímero são o baixo custo, maior ponto de fusão, baixa densidade, fácil processabilidade, alta resistência mecânica e química. (DEL DUCA; MOORE, 1996; MAIER; CALAFUT, 1998; KULKARNI; RUCHIKA, 2016). O polipropileno é sintetizado a partir do monômero propileno, cuja reação é representada na Figura 10. Ele pode ser processado facilmente por meio da extrusão e da injeção em temperaturas entre 200°C e 220°C (ARAÚJO, 2010).

Figura 10 - Reação de síntese do polipropileno.

Fonte: (ARAÚJO, 2010).

Existem três tipos de polipropilenos considerando-se o parâmetro da taticidade, dentre eles o isotático, o sindiotático e o atático, como pode ser visualizado na Figura 11. O tipo mais comum e comercializado desse polímero é o isotático por ter melhores propriedades térmicas e mecânicas. O polipropileno apresenta também uma característica linear e que em termos práticos não compreende grupos laterais volumosos ou ramificações, o que faz com que a cristalinidade do polímero aumente (CANEVAROLO, 2006).

Figura 11 – Possíveis taticidades do polipropileno.

Fonte: (CANEVAROLO, 2006)

Embora o consumo das poliolefinas seja o mais elevado dentre os polímeros, a sua reciclagem não é correspondente. Enquanto os resíduos do polímero PET são uma referência para a reciclagem devido ao seu maior valor de mercado quando comparado a outros *commodities* termoplásticos e pela sua relativa baixa contaminação com outros materiais, pelo fato de ter origem principal em embalagens de bebidas, outros polímeros são economicamente menos vantajosos de serem reciclados, como é o caso do polietileno, sobretudo na forma de filmes.

Em 2017, o polietileno (PE) representou 31,9% de todo o consumo de termoplásticos no Brasil, o qual é subdividido em polietileno de alta densidade (PEAD) (13,6 %), polietileno de baixa densidade (PEBD) (7,9 %) e polietileno linear de baixa densidade (10,4%) (ABIPLAST, 2017).

Vários fatores afetam de forma negativa a reciclagem mecânica do polietileno, sobretudo na forma de filmes, tornando-o também o principal vilão do lixo plástico oceânico, junto das 8 milhões de toneladas que findam nos oceanos por ano (CONCEIÇÃO et al., 2018). Os filmes de PE pós-consumo agregam muitos contaminantes de origem variada e que geram custos de separação/limpeza durante o processo de reciclagem. Em muitas

situações, os filmes de PE são confeccionados na forma de múltiplas camadas com outros materiais que acabam sendo incorporados em uma única massa polimérica durante as operações de processamento termomecânico. Na forma de filmes, o resíduo de PE pós-consumo é muito leve e pouco vantajoso para a sua coleta que é remunerada pela massa do material em quilogramas. O polietileno é o polímero mais barato do mercado e o reciclado tem um concorrente forte no mercado, que é o próprio polímero virgem. Desta forma, muitas cooperativas de catadores de materiais recicláveis não conseguem comercializar o montante de polietileno na forma de filmes separados e se veem obrigados a pagar para depositar este material em aterros sanitários.

O sucesso para a reciclagem do polietileno deve considerar a necessidade de ser produzido um material reciclado com propriedades adequadas para a sua aplicação e com custo de produção economicamente competitivo. Isto poderá ser alcançado com o desenvolvimento de pesquisas voltadas para aprimorar os métodos de reciclagem existentes e criar alternativas para a geração de novos produtos com maior valor agregado a partir do polietileno reciclado (TURKU et al., 2017).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos no intuito de reciclar o polietileno, como o desenvolvido por Pistor, Chiesa e Zattera (2010), que demonstrou como o polietileno de baixa densidade pode ser reprocessado mecanicamente até quatro vezes e com características, especialmente reológicas, boas o suficiente para ser reprocessado novamente. No caso do polietileno de alta densidade também é possível o reprocessamento no qual o material reciclado tem propriedades equivalentes ao material comercial, como mostrou Costa (2016) em seu estudo.

Valim (2015) caracterizou o polietileno de baixa densidade reciclado com particulados de alumínio provindos de embalagens longa vida para a formação de compósitos.

Bezerra (2016) reciclou resíduos de polietileno de baixa densidade quimicamente, usando como catalisador a vermiculita modificada para a obtenção final de hidrocarbonetos leves que podem ser utilizados na indústria química e petroquímica posteriormente.

2.4 Catalisadores para a reciclagem química de poliolefinas

Catalisadores são substâncias que alteram de alguma forma a cinética das reações químicas, além de poderem atuar como iniciadores. Podem ser naturais ou produzidos

sinteticamente. Por possibilitarem o aumento do rendimento e a seletividade dos produtos em reações químicas, tais substâncias são empregadas na produção de alguns polímeros (PINTO; RODRIGUES, 2015).

Visando a reciclagem química, dois tipos de catalisadores foram estudados por De Marco (2015) na pirólise polimérica: catalisadores homogêneos como AlCl_3 , TiCl_4 , lama vermelha, etc. e catalisadores heterogêneos como zeólita de sílica-alumina, catalisadores FCC, etc. ou outros mais novos como zeólitas nanocristalinas (HZMS-5). Os catalisadores heterogêneos são reconhecidos por serem mais fáceis de separar e recuperados do meio de reação. No entanto, podem apresentar uma atividade limitada devido à dificuldade de acesso de grande parte das moléculas aos sítios ácidos internos. Zeólitas nanocristalinas como HZMS-5 podem contornar esses problemas, pois seu tamanho de cristal nanométrico promove acesso a área superficial para as moléculas de alta massa molar. Os catalisadores homogêneos são incorporados aos polímeros, portanto, é muito difícil recuperá-los. Consequentemente, o uso de catalisadores baratos como a lama vermelha é interessante.

2.4.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Os catalisadores Ziegler-Natta são um dos maiores marcos na síntese de poliolefinas cristalinas, descobertos por Karl Ziegler e posteriormente desenvolvidos por Giulio Natta. O termo Catalisador Ziegler-Natta é usado para descrever uma grande variedade de catalisadores baseados em metais de transição, capazes de polimerizar e copolimerizar α -olefinas, como o propileno, buteno, etileno, dienos, entre outros. Esse sistema catalítico é constituído por compostos metálicos de duas classes, a primeira contendo sais de metais de transição (tipicamente titânio, zircônio ou vanádio), e a segunda formada por compostos organometálicos (normalmente alumínio) quase sempre ligados a grupamento alquilas. (AKAY, 2013) (MACHADO; PINTO, 2011)

O catalisador (contendo os sais de transição) e o co-catalisador (que contém os compostos organometálicos) em contato interagem formando espécies, ou centros ativos, de forma altamente efetiva para a polimerização estereoespecífica de α -olefinas e dienos. No entanto, separadamente os compostos dessas suas classes não são reativos o suficiente para viabilizarem a síntese polimérica. (MACHADO; PINTO, 2011)

Apesar da aplicação mais comum do catalisador seja para a polimerização e copolimerização, ele pode ser também usado em reações de craqueamento. O composto, TiCl_4 ,

o agente ativo mais comum, tem boas propriedades de craqueamento no reprocessamento de plásticos por diminuir a temperatura de pirólise para até 350°C com conversões chegando em 80% e produzindo principalmente fração líquida leve. No entanto, a instabilidade térmica do composto reduz o potencial de aplicações do TiCl_4 puro, uma vez que em condições normais o TiCl_4 é um líquido com ponto de fusão de 25° C e o seu gás se decompõe por volta dos 500° C (KAMINSKY; ZORRIQUETA, 2007).

A vantagem de usar um catalisador Ziegler-Natta comercial (Z-N), como proposto por Pawel et al. (2012), é que o agente activo (TiCl_4), quando sustentado pelo MgCl_2 , pode ser facilmente dissolvido em polímeros fundidos, proteger contra a decomposição do TiCl_4 a temperaturas mais elevadas e estendendo seu tempo de residência para propriedades de craqueamento. Assim, a aplicação de catalisadores de Z-N comercial permite o uso em temperaturas maiores, abrindo novas possibilidades na pirólise catalítica. Pawel et al. (2012) aplicou um catalisador Ziegler-Natta e obteve um aumento na produção de olefinas gasosas, hidrocarbonetos insaturados e aromáticos, além da notável produção de polipropileno.

2.4.2 Catalisadores ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 são aluminosilicatos cristalinos formados por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , com Al e Si ao centro e átomos de oxigênio nos contornos. Uma representação da estrutura da zeólita ZSM-5 é mostrada na Figura 12. Essa configuração faz com que haja certa microporosidade de formas variadas associadas ao arranjo dos tetraedros. Os tetraedros AlO_4 - induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions de compensação. A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas sintética conhecida como pentasil e a sua abreviação, para Zeolite Socony Mobil - 5, faz menção à abertura média dos seus poros, de 5 Å. A granulometria desse catalisador é da ordem de 40 a 80 mesh, ou cerca de 0,42 mm até 0,177 mm. (MIRANDA, 2009; FOLETTO, 2000)

Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito).

Figura 12 – Estrutura dos tetraedros AlO_4^- - na zeólita.

Fonte: (MIRANDA, 2009)

Zeólitas são catalisadores eficientes, pois diminuem a energia de ativação necessária para que haja aproximação das moléculas dos reagentes sob a ação de fortes potenciais eletrostáticos existentes devido às cargas representadas na Figura 12. É utilizada nos campos do refino de petróleo e petroquímica, devido às suas propriedades ácidas e estruturais, sendo um dos principais usos das zeólitas como catalisador nas reações de craqueamento para a produção de compostos leves com alto valor agregado a partir de compostos pesados com baixo valor comercial, como os polímeros difíceis de serem reciclados mecanicamente. (AFONSO, 2004)

Miranda (2009) comprovou o desempenho das zeólitas HZSM-5 no craqueamento do n-octano como o catalisador mais ativo e seletivo para a formação de propeno e, principalmente, de eteno.

Miskolczi (2009) mostrou que a presença do catalisador ZSM-5 aumentou consideravelmente a produção de gases, gasolina e óleos leves ao promover a pirólise de resíduos termoplásticos de setores agrícolas em combustíveis.

De Marco (2009) também comprovou que as zeólitas ZSM-5 são catalisadores convenientes, pois produzem líquidos de maior valor comercial como aromáticos e líquidos de baixa massa molar.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre a reciclagem de resíduos pós-industrial de polietileno de baixa densidade (PEBD) no sentido de produzir novos materiais, preferencialmente copolímeros de PEBD e PP, com maior valor agregado por meio da combinação de técnicas de reciclagem mecânica e química.

Como objetivo específico, visou-se que a combinação do PEBD com baixas proporções de PP pudesse reduzir o grau de cristalinidade do sistema polimérico e gerar materiais com maior elasticidade, proporcionando novas aplicações para o material reciclado. Portanto, a proposta compreendeu a preparação e caracterizações de diversas composições de PEBD com o PP em até 30% em massa e os catalisadores zeólita e Ziegler-Natta. Foram também utilizados esses catalisadores com o propósito de fragmentar as cadeias poliméricas e recombiná-las de forma bastante seletiva com foco em produtos de cadeias extensas de hidrocarbonetos, ou seja, em polímeros ou copolímeros. A variação de temperatura e de concentração dos catalisadores no reator também foram parâmetros centrais de avaliação no estudo.

As diferenças nas propriedades dos materiais produzidos foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos, análise térmica, análise microscópica e análises reológicas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os resíduos de polietileno utilizados no presente trabalho foram doados pela empresa Valfim S.A. da cidade de Itamonte-MG parte na forma de filmes e parte na forma já aglutinada. O polímero polipropileno virgem também foi obtido por meio de doação da empresa Braskem na forma de pellets. Como catalisador para as reações de quebra e recombinação das cadeias poliméricas foi utilizado a zeólita do tipo ZSM-5 doada pela empresa Fabrica Carioca de catalisadores e o Ziegler-Natta adquirido como reagente da marca Sigma-Aldrich. Também foi empregado na pesquisa o estabilizante térmico SONGNOX 21 B FF.

4.2 Métodos

A metodologia do presente estudo engloba operações de processamento e de caracterização dos materiais, sendo dividida em cinco etapas experimentais distintas.

4.2.1 Processamento dos materiais

4.2.1.1 Aglutinação

Parte do material doado pela empresa Valfim encontrava-se na forma de rebarbas de filme pós-industrial. Nesse caso, o material foi submetido ao processo de aglutinação. A aglutinação tem como função converter os filmes em partículas por meio de um cisalhamento intenso, tanto pela ação de facas giratórias como pelo próprio atrito entre os filmes e a parede do equipamento. Assim, o material converte-se em grânulos com diâmetro em torno de 5 mm, facilitando o processamento por extrusão.

O processo foi realizado no equipamento da marca UINCO-FLEX, modelo 46LUF1000, com capacidade máxima de 250 Kg, o qual foi disponibilizado pela empresa Plástico MS localizada na cidade de Canas-SP. Posteriormente o material seguiu para a secagem.

4.2.1.2 Secagem

Previamente ao processo de dosagem, mistura e extrusão das composições foi necessária a secagem do PEBD e PP, devido à possível absorção superficial de água nestes polímeros. Mesmo as poliolefinas (polietileno e polipropileno) sendo pouco higroscópicas, a secagem se faz necessária para evitar defeitos como manchas e bolhas na extrusão e injeção, além de ser benéfico o aumento da temperatura que ocorre naturalmente na operação e que pode ser aproveitada para os imediatos processamentos termomecânicos. A temperatura de secagem foi de 80°C, levando em consideração os estudos de Grillo (2016) e Roda (2011) e por um período de 14 horas, e, por conseguinte foram realizadas as extrusões para todas as etapas do trabalho.

Após as operações de aglutinação e secagem, a execução do trabalho foi dividida em cinco etapas, que estão ilustradas no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma esquemático das etapas de desenvolvimento do projeto.

Fonte: Própria da autora.

A primeira etapa teve como propósito definir uma base de referência para comparação entre a reciclagem mecânica do polietileno (PE) em combinação com teores variados de polipropileno (PP) e a reciclagem envolvendo a presença de catalisadores e tratamento térmico das etapas posteriores.

As massas de cada composição foram calculadas de modo a produzir 1 Kg da composição. A Tabela 2 apresenta a identificação e formulação dos materiais preparados na primeira etapa.

Tabela 2 –Identificação dos materiais do estudo de acordo com a composição e etapas do trabalho

	Identificação	PEBD (%)	PP (%)	Estabilizante (%)	ZSM-5 (%)	Z-N (%)	TT*
Etapa 1	E1PEBD	100	-	0,15	-	-	Não
	E1PP5	95	5	0,15	-	-	Não
	E1PP10	90	10	0,15	-	-	Não
	E1PP15	85	15	0,15	-	-	Não
	E1PP20	80	20	0,15	-	-	Não
	E1PP30	70	30	0,15	-	-	Não
	E1PP	0	100	0,15	-	-	Não
Etapa 2	E2PP30	66,5	28,5	0,15	5	-	Não
Etapa 3	E3PP30	66,5/63	28,5/27	0,15	5	0/5	Sim
Etapa 4	E4PE	95	-	0,15	5	5	Sim
	E4PP5	85,5	4,5	0,15	5	5	Sim
	E4PP10	91	9	0,15	5	5	Sim
	E4PP15	76,5	13,5	0,15	5	5	Sim
	E4PP20	72	18	0,15	5	5	Sim
	E4PP30	63	27	0,15	5	5	Sim
Etapa 5	E5PP30	66,5	28,5	0,15	5	-	Sim

Fonte: Própria da autora.

Nota: TT*: Tratamento térmico.

4.2.1.3 Pré-mistura e Extrusão

Na primeira etapa do trabalho, os resíduos de polietileno e o polipropileno virgem em teores de 0, 5, 10, 15, 20 e 30% em massa de polipropileno, juntamente com o estabilizante térmico Songnox21B[®] foram pré-misturados e submetidos ao processamento por extrusão. A extrusão foi realizada em uma extrusora mono-rosca IMACON piloto, instalada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), empregando uma rosca contendo um elemento Maddock e um elemento distributivo do tipo abacaxi, ambos ilustrados na Figura 14. O perfil de temperatura empregado na extrusão está representado na Tabela 3.

Figura 14 - Ilustração dos elementos da rosca de extrusão.

Fonte: (MANRICH, 2013).

Nota: a) Elemento Maddock;
b) Elemento Abacaxi.

Tabela 3 - Perfil de temperatura na extrusão.

PARÂMETRO	VALOR
Rotação da rosca	40 RPM
Temperatura Zona 1	110 °C
Temperatura Zona 2	160 °C
Temperatura Zona 3	160 °C
Temperatura Zona 4	180 °C

Fonte: Própria da autora.

Logo em seguida à saída da matriz, o material foi submetido a um resfriamento em água na temperatura ambiente e submetido a um processo de corte para a formação de pellets com o uso de um equipamento granulador acoplado na própria extrusora numa rotação de 200 r.p.m.

4.2.1.4 Moldagem por Injeção

Após a extrusão, o material foi seco novamente em estufa com circulação forçada de ar por um período de 6 horas a 100°C e moldado por injeção. A injeção teve como objetivo preparar corpos de prova para os ensaios de impacto e tração, de acordo com especificações das normas técnicas ASTM D256 e ASTM D638, respectivamente. O material na forma de grânulos foi processado por injeção, empregando um perfil de temperaturas conforme apresentado na Tabela 4. A pressão de injeção variou conforme a composição e chegou até 130 MPa, o limite máximo da injetora, para as composições com teores de PP de 20 e 30%.

A injetora usada foi a SPAZIO modelo DW-130 da marca Diplomat, instalada no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP.

Tabela 4 - Perfil de temperatura na injeção.

PARÂMETRO	VALOR
Temperatura Zona 1 Bico	200 °C
Temperatura Zona 2	200 °C
Temperatura Zona 3	190 °C
Temperatura Zona 4	180 °C
Pressão máxima de injeção	130 MPa

Fonte: Própria da autora.

Os corpos de prova obtidos foram utilizados para ensaios de tração, impacto, índice de fluidez, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

A segunda etapa do trabalho teve como intuito a incorporação da zeólita ZSM-5 na blenda PE/PP para avaliar especialmente a influência do catalisador nas propriedades da blenda após seu processamento termomecânico por extrusão e injeção, bem como o comportamento de decomposição térmica do material que serviu de base para os ensaios de modificação química em reator, sob condições variadas de tempo e temperatura. Nessa fase, a composição de 30% em massa de polipropileno foi preparada por extrusão nas mesmas condições da primeira etapa. A zeólita ZSM-5 foi inserida na concentração de 5,0 % em massa, levando em consideração os propósitos de modificação estrutural do material e os estudos da área. Essa concentração foi utilizada devido à proposta do trabalho de gerar apenas certo grau de cisão das cadeias para novamente haver recombinação, diferentemente de outros trabalhos na área da reciclagem química, cujo objetivo é uma elevada fragmentação da cadeia, para a produção de gases, gasolina, óleos leves, entre outros.

De Marco (2009) usou a proporção de 10% em massa de catalisador ZSM-5 na temperatura de 460°C para obter 46,4% de sólidos em sua pirólise. Pacheco Filho et. al (2005) misturou 10, 30 e 50% em massa do catalisador ao polipropileno para diminuição da temperatura de decomposição em até 50 °C e para aumentar as taxas de conversões.

Assim como na primeira etapa, 1,5 gramas de Songnox 21B FF foram adicionados na mistura de 1 Kg.

Parte do material foi então moldado por injeção para a preparação de corpos de prova que foram utilizados para ensaios de tração, impacto, índice de fluidez, DSC e TGA.

Em geral, as etapas 1 e 2 do processamento dos materiais foram bem-sucedidas. Os estágios antes do processamento e resultante das diversas etapas de processamento podem ser visualizados na Figura 15 e 16.

Na Figura 15 a é possível ver o filme de polietileno recebido da empresa Valfilm que mais tarde foi aglutinado e o resultado apresenta-se na Figura 15 b. Outro material utilizado foi o pellet de polipropileno isotático virgem, da Figura 15 c, doado pela empresa Braskem.

Figura 15 – Estágios antes do processamento termomecânico.

Fonte: Própria da autora.

Nota: a) Filme de polietileno de baixa densidade;
b) Filme após aglutinação;
c) Pellets de polipropileno virgem.

Na Figura 16 a visualiza-se a blenda PE/PP pós extrusão e já granulada. Logo após a extrusão tais pellets foram injetados na forma de corpos-de-prova, como visto na Figura 16 b e parte dos corpos de prova não utilizados foram moídos para testes remanescentes e para o ensaio de índice de fluidez, que demanda maior quantia de material. Uma reserva de pellets pós extrusão também foi mantido como reserva para testes remanescentes.

Figura 16 - Estágios entre e após os processamentos termomecânicos.

Fonte: Própria da autora.

Nota: a) pellets pós extrusão;

b) Corpos-de-prova pós injeção;

c) Corpos-de-prova moídos para ensaio de índice de fluidez.

4.2.1.5 Modificação química (Reciclagem Química)

A terceira etapa do trabalho consistiu em preparar por extrusão uma composição de resíduo de polietileno com 30% em massa de polipropileno e 5 % de zeólita ZSM-5, misturando-os para os testes de modificação química em um reator em batelada com temperatura controlada e fluxo constante de nitrogênio na presença do catalisador Ziegler-Natta em concentração de 5% em massa, baseando-se no estudo desenvolvido por Pawel (2012). Segundo estudos conduzidos por Donaj et al. (2012), o catalisador Ziegler-Natta sob altas temperaturas catalisa a decomposição do polietileno, enquanto que em temperaturas mais baixas leva ao crescimento das cadeias poliméricas. É esperado que o catalisador seja ativado em uma temperatura em torno 120°C (LIN, 2004). Foram realizados vários testes com temperatura entre 389 a 458 °C e variando-se o tempo de reação no sentido de obter a melhor condição entre a decomposição térmica promovida pela zeólita ZSM-5 e a combinação química entre os polímeros PE e PP promovida pelo catalisador Ziegler-Natta, visando o surgimento de um copolímero. As condições de testes da terceira etapa, incluindo

temperatura, tempo e a porcentagem em massa do catalisador Ziegler-Natta estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de teste da etapa 3.

IDENTIFICAÇÃO DO TESTE	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE TRATAMENTO (MIN)	ZIEGLER-NATTA (%)
T1	389	5	0
T2	458	5	0
T3	415	5	0
T4	415	5	5
T5	395	10	5
T6	395	10	0
T7	415	10	0
T8	415	10	5

Fonte: Própria da autora.

Na quarta etapa do trabalho, a melhor condição em termos de tempo e temperatura de reação, escolhida na terceira etapa, foi utilizada para estudo com as composições de 0, 5, 10, 15 e 20% em massa de polipropileno junto ao catalisador Ziegler-Natta.

Tanto na quarta como na terceira etapa, o resfriamento foi feito imediatamente após o término da reação, em um tanque contendo água a temperatura ambiente, como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Tanque de resfriamento utilizado na terceira etapa do trabalho.

Fonte: Própria da autora.

Como o PP e o PE apresentam Tg abaixo da temperatura ambiente, o resfriamento rápido não deve afetar o teor de fase cristalina do material, uma vez que as cadeias poliméricas apresentam mobilidade suficiente para formarem o cristal mesmo após o resfriamento). Foram processados por extrusão 700 gramas de cada composição com o catalisador zeólita e separados para a etapa em reator, 600 gramas de cada composição. Esta metodologia foi usada considerando a perda de pelo menos 50 gramas nos processos de extrusão, granulação e secagem, além da capacidade ótima do material no carrinho acomodado no interior do forno ser de aproximadamente 200 gramas. Logo, adotou-se o método de dividir cada composição em porções de 200 gramas, e posteriormente misturá-las com 5% em massa do catalisador Ziegler-Natta para reação no reator. A dosagem de Ziegler-Natta na mistura de todas as seis composições foi de 10 gramas para cada porção de 200 gramas, contabilizando 5% em massa da mistura total. A massa após o processamento químico se manteve relativamente constante, variando poucas gramas para mais em cada porção tratada. O material foi em grande parte moído e injetado para a manufatura dos corpos de prova usados nos ensaios mecânicos e espectroscópico. Para os ensaios térmicos e de índice de fluidez foram usados os materiais moídos.

Após as caracterizações dos materiais obtidos, que compreenderam ensaio de tração, de impacto Izod, de índice de fluidez, DSC, TGA, MEV e FTIR, foram também processados 700 gramas da composição E4PP30 em uma quinta etapa com as mesmas condições de processamento exceto pela presença do catalisador Ziegler-Natta, com o intuito de comparar as modificações proporcionadas pelo Z-N.

4.2.2 Ensaios de Caracterização

A caracterização dos materiais foi realizada integralmente no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP e contemplou as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio de índice de fluidez, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de tração e os ensaios de resistência ao impacto.

4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de determinar os grupos funcionais e avaliar as mudanças químicas nos materiais em função das composições e após a reciclagem química dos materiais. A preparação das amostras foi feita a partir de raspas do material extrudado e prensado à 80 kN com brometo de Potássio (KBr) para a formação das pastilhas. Os espectros destas pastilhas foram determinados na faixa de número de onda de 600 a 4500 cm^{-1} com 64 varreduras em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21. Os espectros foram normalizados a partir da banda 1465 cm^{-1} .

4.2.2.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram conduzidos em um equipamento EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D638. A velocidade de deslocamento das garras foi de 50 mm/minuto, com célula de carga de 5kN e comprimento da amostra de 9,6 cm. No total, foram testados em tração 140 corpos de prova sendo 10 amostras de cada uma das 14 composições, dentre a primeira, segunda, quarta e quinta etapa. As propriedades avaliadas foram a resistência a tração, módulo de elasticidade, limite de escoamento, tenacidade e alongamento na ruptura.

4.2.2.3 Ensaio de Impacto

Os ensaios mecânicos de impacto foram realizados de acordo com a ASTM D256-84 à temperatura ambiente pelo método Izod em um equipamento XJU-22 Beam Impact Tester, respectivamente. O entalhe foi confeccionado no DEMAR conforme a exigência da norma e os corpos de prova foram confeccionados em largura 12,5 mm, espessura de 3 mm e comprimento de 60,5 mm. Um martelo de 2,75 Joules foi usado para testar 140 corpos de prova.

4.2.2.4 Índice de fluidez (MFI)

O ensaio foi realizado no plastômetro de extrusão da marca CEAST, modelo 702100, segundo a normal técnica ASTM D1238, utilizando uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190°C para as etapas 1, 2 e 5. Para a etapa 4 foram utilizadas as mesmas condições de ensaio com exceção da temperatura, que foi de 160°C, descumprindo a norma técnica ASTM acima citada, com o intuito único de comparação entre as composições desta etapa, privando-a de comparações com as outras etapas e com outros materiais.

O ensaio foi realizado com os corpos de prova moídos (Figura 16.c) que não foram utilizados para ensaios mecânicos e pós tratamento em reator. Os materiais foram previamente secos em uma estufa por 14 horas a 80°C para eliminação de água.

O índice de fluidez foi obtido a partir da média aritmética de 10 filamentos para cada composição e o intervalo de tempo de corte usado foi de 1 minuto para as primeiras etapas e de 30 segundos para as últimas.

4.2.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises de calorimetria exploratória diferencial, que foi feita em um equipamento NETZSCH STA 449F3 Júpiter, aplicou-se as seguintes etapas:

- a) Resfriamento a -150°C com ajuda de nitrogênio líquido;
- b) Aquecimento a 20°C/min até 300°C;
- c) Isoterma de 10 min;
- d) Resfriamento 20°C/min até -150°C;
- e) Isoterma de 5 min;
- f) Aquecimento a 20°C/min até 300°C.

Os pellets (grânulos) extrudados foram cortados e pesados, tentando conservar aproximadamente a mesma massa de 10 a 14 mg e formato entre elas. Posteriormente, foram encapsuladas em cadinhos de alumínio herméticos. Dois gases foram usados para este teste: o hélio, como gás de purga, e o nitrogênio como gás protetivo. Para a análise dos resultados foram tomados os dados do segundo aquecimento.

O grau de cristalinidade dos materiais foi calculado empregando a equação 1 e considerando a entalpia de fusão teórica do polietileno totalmente cristalino, $\Delta H^\circ = 140 \text{ J/g}$, e do polipropileno, $\Delta H^\circ = 207 \text{ J/g}$ (CANEVAROLO, 2007).

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\Delta H_{\text{amostra}}}{\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}} * 100 \quad (1)$$

Na equação, $\Delta H_{\text{amostra}}$ corresponde à entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{100\% \text{ Cristalino}}$ é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino (PINZON, 2015).

4.2.2.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas no equipamento marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Júpiter, numa faixa de temperatura de 30 a 710°C numa taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os pellets extrudados foram cortados de forma a terem geometria e massas similares, empregando de 12 a 13 mg de amostra. O cadinho usado foi o de alumina com peso de 600,5 mg.

4.2.2.7 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de verificar o efeito dos catalisadores no material e a compatibilização entre o PEBD e o PP após as várias etapas do estudo. Analisou-se a fratura na sessão transversal ao sentido do fluxo de injeção dos filamentos do ensaio de índice de fluidez de todas as etapas e os corpos de prova fraturados no ensaio de impacto, também de todas as etapas. Todos os materiais utilizados foram fraturados criogenicamente após uma imersão de 60 minutos em nitrogênio líquido e em seguida fixados sobre uma placa metálica com o auxílio de uma fita de carbono. Em uma câmara metalizadora à vácuo MED020 (BAL-TEC/MS MULTICONTROL SYSTEM), uma camada de aproximadamente 20 nm de prata foi depositada na superfície das amostras fraturadas sobre a placa de metal. As amostras também foram aterradas com o uso de uma fita de carbono. Para essa análise foi utilizado o equipamento da marca HITACHI e modelo TM3000, disponível no DEMAR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ação do catalisador zeólita durante processamento termomecânico dos materiais.

A descrição dos resultados tem início com o desenvolvimento dos ensaios térmicos realizados para verificar a ação do catalisador zeólita na blenda com 30% em massa de PP durante o processamento termomecânico do material, que corresponde a segunda etapa de desenvolvimento.

5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise termogravimétrica foi feita com o intuito de verificar o comportamento das blendas quanto à decomposição térmica. A Figura 18 apresenta uma comparação entre as curvas de perda de massa obtidas por termogravimetria (TGA) do resíduo de polietileno, do polipropileno, da blenda PEBD/PP na proporção 70/30 em massa (E1PP30) e da mesma blenda com acréscimo de 5% em massa da zeólita ZSM-5 (E2PP30). A Tabela 6 mostra as temperaturas de maior taxa de perda de massa, de início de decomposição térmica e de final da decomposição dos materiais, respectivamente.

Figura 18 – Análise termogravimétrica dos materiais.

Fonte: Própria da autora.

Tabela 6 – Temperaturas de decomposição térmica dos materiais na Etapa 1.

IDENTIFICAÇÃO	TEMPERATURA DE	INTERVALO DE	
	MAIOR TAXA DE PERDA DE MASSA (°C)	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA (°C)	
E1PEDB	470	391	495
E1PP	435	314	460
E1PP30	464	380	495
E2PP30	458	389	492

Fonte: Própria da autora.

O resíduo de polietileno E1PEBD se decompõe termicamente em um intervalo de temperatura entre 391 e 495 °C, com uma taxa máxima de perda de massa em 470 °C. Devido à presença do grupo metila na estrutura do polipropileno, esse polímero apresenta carbonos terciários a cada unidade repetitiva, o que enfatiza o mecanismo de degradação via quebra homolítica. Para o polietileno, o mesmo ocorrerá numa frequência muito menor, ou seja, a cada ramificação, tornando-o mais estável termicamente do que o polipropileno (PAOLI, 2008). Esse fato é evidenciado pela decomposição térmica do E1PP em um intervalo de temperatura mais baixo (314 a 460 °C) e também a temperatura de maior taxa de perda massa

ocorrendo em menor temperatura (435 °C) do que para a blenda E1PEBD (470 °C). A blenda E1PP30 apresenta valores de intervalo de decomposição térmica (380 a 495 °C) e de temperatura de maior taxa de decomposição térmica (464 °C) intermediários aos componentes poliméricos isolados.

Entretanto, a presença do catalisador ZSM-5 na blenda provoca um estreitamento do intervalo de decomposição térmica do material, bem como a diminuição da temperatura em que ocorre a maior taxa de perda de massa do material. Este efeito sinaliza a ação da zeólita ZSM-5 como catalisador no mecanismo de decomposição térmica do material. Os resultados de TGA mostram também que 380 °C é a temperatura em que pode ser verificada fragmentação molecular de ambos polietileno e polipropileno, fornecendo parâmetros importantes para os ensaios de tratamento térmico dos materiais.

Os resultados de TGA das blendas também permitiram inferir a faixa de temperatura em que os ensaios de modificação química do material em reator nas etapas subsequentes de desenvolvimento do trabalho foram conduzidos, baseando-se no intervalo de decomposição dos materiais. É pertinente lembrar que os testes foram conduzidos num intervalo de 389 e 458, justamente equivalentes a temperatura de início da decomposição térmica e a temperatura de maior taxa de perda mássica da amostra E2PP30, respectivamente.

5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os polímeros E1PEBD, E1PP, E1PP30 e E2PP30 também foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo os resultados apresentados nas Figuras 19 e 20 e na Tabela 7.

Figura 19 – Análise de DSC do polietileno e do polipropileno.

Fonte: Própria da autora.

Figura 20 – Análise de DSC da blenda PEBD/PP em presença e ausência de zeólita.

Fonte: Própria da autora.

Tabela 7 – Resultados de DSC dos materiais da Etapa1.

AMOSTRA	TF ¹ (°C)	TF ² (°C)	ΔH ¹ (J/g)	ΔH ² (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
E1PEBD	125	-	107	-	76
E1PP	-	168	-	125	60
E1PP30	124	163	68	30	63
E2PP30	125	163	112	7	83

Fonte: Própria da autora.

Nota: ¹Relativo ao PEBD;

²Relativo ao PP.

Na Figura 19 é possível observar que o PEBD apresenta um sinal característico de fusão em torno de 125 °C, enquanto para o PP a sua fusão é verificada em torno de 168 °C. Na curva de DSC da blenda sem a presença da zeólita (Figura 20) são verificados dois picos atribuídos às fases de PEBD e PP. Não foi observado deslocamento significativo nas temperaturas de fusão destas fases com relação aos componentes poliméricos puros, o que denota a imiscibilidade dos polímeros PEBD e PP. Na curva de DSC da blenda contendo zeólita nota-se que o sinal relativo ao PP sofreu uma diminuição de intensidade, enquanto o sinal referente ao PEBD apresentou um alargamento.

Considerando o cálculo de cristalinidade dos materiais a partir da equação 1 (Tabela 7), verifica-se que o PEBD possui 76% de seu conteúdo na forma cristalina, enquanto que o PP apresenta 60% de cristalinidade. A blenda sem o catalisador zeólita mostra cristalinidade intermediária entre os componentes isolados. Já a blenda com a presença da zeólita apresenta um aumento na entalpia do pico relativo à fase de PEBD e uma diminuição do pico e de entalpia do pico relativo ao PP, o que leva a um aumento aparente da cristalinidade da blenda quando comparada à respectiva blenda sem a presença do catalisador zeólita. O pico relativo ao PEBD mostra um alargamento, o que explica a sua maior área e consequente entalpia.

Os resultados de DSC permitem sugerir uma possível formação de copolímeros na blenda devido à ação do catalisador zeólita, de modo que uma fração da fase de PP, que apresenta menor estabilidade térmica, possa ter se fragmentado e re combinado com o PEBD, gerando copolímeros. Caso esta hipótese seja verdadeira, a cristalinidade calculada em 83% para a blenda contendo a zeólita não é real, uma vez que o cálculo para esta fase considerou somente a entalpia padrão (ΔH°) do PEBD que apresenta valor inferior ao do PP.

Fica evidente que a zeólita, nas condições de processamento do material sob ação de cisalhamento e em condições de temperatura abaixo da faixa de temperatura em que ocorre

a decomposição térmica dos polímeros, é suficiente para provocar mudanças na estrutura química da blenda PEBD/PP.

O experimento foi reconduzido nas mesmas condições previamente especificadas, acrescentando-se na blenda PEBD/PP, além do catalisador zeólita, também o catalisador Ziegler-Natta no teor de 5% em massa no material. A curva de DSC deste material é apresentada na Figura 21.

Figura 21 – Análise de DSC da blenda PEBD/PP em presença e ausência de catalisadores zeólita e Ziegler-Natta.

Fonte: Própria da autora.

Na curva de DSC da blenda contendo ambos catalisadores, E4PP30, também se verifica uma mudança significativa nos picos das fases de PEBD e de PP. Neste caso, houve diminuição considerável na intensidade dos picos, o que sugere uma maior efetividade na formação de copolímeros no material.

Com base na faixa de decomposição térmica dos materiais determinada por TGA foram realizados vários testes de tratamento térmico do material em atmosfera de nitrogênio, variando a temperatura, o tempo de tratamento e a presença dos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta que é denominada de Etapa 3 do desenvolvimento experimental. As condições dos ensaios são apresentadas na Tabela 5.

5.2 Testes de condições para tratamento térmico (Etapa 3)

Nesse item são descritos os ensaios térmicos que permitem verificar a ação do catalisador Ziegler-Natta na blenda com 30% em massa de PP em condições teste de tratamento térmico, o que equivale a terceira etapa de desenvolvimento.

Conforme especificado na Tabela 5, diversas condições de tempo e temperatura de tratamento térmico dos materiais, bem como presença e ausência dos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta foram testadas com o propósito de definir a melhor condição para promover modificações químicas nos materiais.

A Figura 22 mostra o aspecto do material obtido após o procedimento no reator.

Figura 22 - Material logo após tratamento no forno.

Fonte: Própria da autora.

Os ensaios mostraram que pequenas variações nas condições do tratamento térmico como temperatura inicial do forno são suficientes para provocar diferenças físicas, como cor, aspecto e porosidade nas amostras, necessitando grande rigor na condução dos experimentos para garantir a qualidade dos resultados. A massa se manteve bastante constante após o término das reações em reator. A Figura 23 mostra imagens dos materiais em diferentes condições de tratamento térmico.

Figura 23 - Aspecto dos 8 materiais testados com 30% de PP e 5% de ZSM-5 obtidos após tratamento térmico e suas respectivas temperaturas de tratamento e adição de Ziegler-Natta.

Fonte: Própria da autora.

5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 8 e a Figura 24 apresentam os resultados e curvas de DSC dos materiais nos diferentes testes realizados.

Tabela 8 – Resultados de DSC dos materiais em diferentes condições de tratamento térmico.

AMOSTRA	TF ¹ (°C)	TF ² (°C)	ΔH ¹ (J/g)	ΔH ² (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
T1	124	163	75	17	62
T2	116	163	42	0,2	30
T3	124	163	76	25	66
T4	122	163	72	12	58
T5	124	163	74	16	60
T6	124	163	64	14	53
T7	124	163	80	23	68
T8	124	163	58	16	49

Fonte: Própria da autora.

Nota: ¹Relativo ao PEBD;

²Relativo ao PP.

Observa-se que tanto o perfil das curvas de DSC como os resultados de entalpia e cristalinidade dos materiais são fortemente influenciados pelas condições em que os ensaios são conduzidos. Dentre os resultados obtidos, a curva de DSC do teste 2 mostra um perfil bem distinto das demais pelo fato de ter sido realizado sob uma condição de temperatura superior, de 458°C. Nessa curva, o pico de fusão para o polipropileno desloca-se para

temperaturas menores, além de apresentar uma diminuição significativa de intensidade, comprovada pela pequena entalpia de fusão da fase (Tabela 8), indicando considerável mudança na estrutura química do material, provavelmente devido à cisão das cadeias poliméricas. Para a mesma curva, o pico de fusão do polietileno também apresenta uma modificação de perfil e redução na entalpia de fusão correspondente. Entretanto, estas modificações são menos severas que as da fase de polipropileno. Estes resultados podem novamente ser justificados pela menor estabilidade térmica do polipropileno quando comparado ao polietileno (PAOLI, 2008). Devido à elevada degradação do material, as condições utilizadas para o teste 2 não foram consideradas para os ensaios posteriores.

Na comparação entre as temperaturas de fusão dos materiais nos diferentes testes, com exceção do teste 2, não são verificados deslocamentos significativos. Entretanto, na comparação entre os testes T3, T6 e T7, realizados em presença do catalisador zeólita, com os correspondentes testes T4, T5 e T8, realizados em presença de ambos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta, nota-se diferenças no grau de cristalinidade quando o material, nas mesmas condições de tempo e temperatura sob tratamento térmico, encontra-se em presença ou ausência do catalisador Ziegler-Natta.

A variação na cristalinidade no material pode estar associada a vários fatores como mudanças na massa molar, formação de copolímeros PEBD/PP na estrutura que dificulta a organização das cadeias poliméricas e formação de reticulações que impedem o livre escoamento das cadeias e a formação de fase cristalina. Para os propósitos da presente pesquisa, a formação de copolímeros é a modificação mais importante, uma vez que a sua presença em baixos níveis na blenda PEBD/PP pode conduzir à compatibilização do sistema, enquanto a alta conversão da blenda em copolímeros poderia gerar um novo material com características elastoméricas.

Nesse sentido, o material obtido no teste 8, sob tratamento térmico a 415 °C por 10 min. em presença dos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta, foi o escolhido para a realização dos ensaios de tratamento térmico com blendas PEBD/PP com teores variados de PP entre 5 a 30% em massa, correspondendo à Etapa 4 de desenvolvimento experimental.

Figura 24 – Curvas de DSC dos materiais em diferentes condições de tratamento térmico.

Fonte: Própria da autora.

5.3 Avaliação das blendas de diferentes composições antes e depois do tratamento térmico (Etapas 1, 2, 4 e 5).

Os ensaios térmicos realizados serviram de base para a comparação entre as etapas desenvolvidas no trabalho sem o tratamento térmico, bem como a influência do catalisador Ziegler-Natta. Nessa sequência, foram correlacionadas as etapas 1, 2, 4 e 5.

Após definidas as condições mais adequadas para o tratamento térmico dos materiais, foram realizados ensaios com as blendas do resíduo de PEBD com o polipropileno em diferentes composições. A Figura 25 apresenta imagens dos materiais após reação no forno e moagem.

Figura 25 – Materiais moídos após modificação química na Etapa 4.

Fonte: Própria da autora.

O material nesta etapa apresentou uma estrutura porosa devido à grande liberação de voláteis. Essa estrutura não é mais observada após a moldagem por injeção dos materiais, cujo resultado pode ser visto na Figura 26, na forma de corpos de prova para o ensaio de impacto. O material foi moldado por injeção com facilidade e não apresentou defeitos, com exceção de marcas sutis de fluxo em alguns corpos de composições específicas. Não houve uma variação expressiva de cor entre as composições, mas sim no caso da comparação entre Etapas. A Etapa 2 apresentou uma coloração com tons de marron/beje enquanto a na Etapa 1 todos as amostras são claras, entre o branco e o transparente, característica conferida pela cristalinidade parcial do material. A diferença de cor para as duas Etapas pode ser devido ao caráter ácido apresentado pelo catalisador zeólita, que em altas temperaturas se decompõe e

confere a coloração. No caso da Etapa 4 e 5, a degradação térmica e oxidativa e em alguns pontos, a própria carbonização do material conferiu a coloração acinzentada.

Figura 26 – Corpos de prova de impacto das etapas 1, 2, 4 e 5.

Fonte: Própria da autora.

5.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 27 apresenta uma comparação entre as curvas de TGA dos polímeros polipropileno, resíduo de PEBD e suas blends em diferentes composições antes do tratamento térmico.

Figura 27 – Curvas de TGA para as composições da Etapa 1.

Fonte: Própria da autora.

O perfil de decomposição dos materiais é muito semelhante, com exceção do polipropileno puro. O polipropileno tem menor temperatura de decomposição devido à presença do grupo metila na cadeia polimérica principal, que leva à formação de um carbono terciário com menor energia de ligação C-H, diferentemente do polietileno que apresenta somente carbonos secundários na cadeia principal. Isso favorece o mecanismo de decomposição do material e por consequência menor temperatura de decomposição (PAOLI, 2008).

A Tabela 9 apresenta os resultados de TGA destes materiais. A temperatura de taxa máxima de perda de massa, obtida por meio da derivada da curva TGA, ocorreu entre 463 e 471°C para todas as blendas. A composição com 30 % em massa de PP apresentou o maior deslocamento, por conter maior porcentagem de polipropileno, uma vez que esse polímero diminui a temperatura de decomposição térmica da blenda.

Tabela 9 – Temperaturas de decomposição térmica das composições na Etapa 1.

IDENTIFICAÇÃO	TEMPERATURA DE	INTERVALO DE	
	MAIOR TAXA DE PERDA DE MASSA (°C)		
		DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)	
E1PEBD	470	391	495
E1PP5	470	385	495
E1PP10	471	383	495
E1PP15	471	385	495
E1PP20	470	385	495
E1PP30	464	380	495
E1PP	435	314	460

Fonte: Própria da autora.

A Figura 28 e a Tabela 10 apresentam os resultados de TGA do resíduo de PEBD e das blendas em presença dos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta após o tratamento em reator.

Figura 28 - Curvas de TGA para as composições da Etapa 4.

Fonte: Própria da autora.

Aparentemente, as curvas que apresentam menores temperaturas de decomposição são dos materiais E4PP5 e E4PP30, enquanto o material com temperatura mais elevada é o E4PEBD. Nessa perspectiva, este último demanda maior energia para decompor-se termicamente e os primeiros, degradam em menores temperaturas. Assim, a menor estabilidade térmica do polipropileno também afeta a estabilidade das blendas.

Nos resultados de intervalo de temperatura de decomposição e de taxa máxima de perda de massa (Tabela 10), verifica-se uma diminuição da temperatura de maior taxa de perda de massa foi da composição E4PP30 e a maior taxa foi da composição E4PP5. Essa relação pode indicar maior estabilidade térmica para os materiais com menores teores de PP. Entretanto, na comparação com os resultados dos materiais sem a presença de catalisadores e tratamento térmico (Tabela 9), nota-se para os materiais tratados termicamente um deslocamento da temperatura de máxima perda de massa para valores maiores, enquanto ocorre um estreitamento no intervalo de temperatura de decomposição. Este comportamento pode ser devido à fragmentação de cadeias de menor massa molar com liberação de voláteis durante o tratamento térmico, as quais se decompõem em temperaturas mais baixas durante a análise de TGA. Outro fator pode ser a formação de um material estruturalmente mais homogêneo, o que poderia indicar a modificação do material por meio da formação de copolímeros.

Tabela 10 – Temperaturas de decomposição térmica das composições na Etapa 4.

IDENTIFICAÇÃO	TEMPERATURA DE	INTERVALO DE	
	MAIOR TAXA DE PERDA DE MASSA (°C)	DEGRADAÇÃO TÉRMICA (°C)	
E4PE	474	401	493
E4PP5	475	398	496
E4PP10	474	393	493
E4PP15	473	393	491
E4PP20	474	391	497
E4PP30	472	386	486
E5PP30	468	408	488

Fonte: Própria da autora.

Uma comparação entre as curvas de TGA da blenda PEBD/PP com 30% em massa de PP e presença e ausência de catalisadores e tratamento térmico é mostrada na Figura 29. Foi constatado que ao final da análise para a blenda contendo o catalisador zeólita (E2PP30), a massa residual foi pouco mais que 5% da massa inicial, comprovando o que o catalisador Zeólita é estável termicamente em temperaturas tão altas quanto 700°C. A volatilidade do catalisador Ziegler Natta, suportado com cloreto de magnésio é alta, fazendo com que ele seja majoritariamente dissipado na etapa de tratamento térmico. Por esse mesmo motivo a fração resultante ao final do ensaio não é de 10%, mas sim de 6,63%.

Figura 29 - Comparação entre curvas de TGA para blendas PEBD/PP com 30% de PP.

Fonte: Própria da autora.

É perceptível também que a blenda contendo somente o catalisador zeólita e sob tratamento térmico (E5PP30) possui menor estabilidade térmica que as demais, comprovando sua capacidade de fragmentação das cadeias poliméricas. Por outro lado, o aumento da estabilidade térmica da blenda contendo ambos catalisadores (E4PP30) pode indicar a ação de recombinação molecular e aumento de massa molar provocado pelo catalisador Ziegler-Natta.

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 30 mostra as curvas de DSC das blendas antes do tratamento térmico, em que pode ser observado a ocorrência de ambos os picos de fusão do polipropileno e do polietileno, sendo que os picos do PP se tornam cada vez mais nítidos nas composições com teores de PP acima de 10%. O fato de haverem dois picos de fusão nessas composições mostra a imiscibilidade dos dois polímeros, uma vez que foram processados termomecanicamente para a formação de blenda.

Figura 30 – Curvas de DSC para todas as composições da Etapa 1.

Fonte: Própria da autora.

A Tabela 11 apresenta os resultados de cristalinidade dos materiais calculada a partir da equação 1. Em geral, os resultados desses cálculos mostram uma diminuição da

cristalinidade conforme adiciona-se polipropileno à blenda, o que coincide com a menor cristalinidade do polipropileno em relação ao polietileno.

Tabela 11– Cristalinidade das amostras na etapa 1.

AMOSTRA	TF ¹ (°C)	TF ² (°C)	ΔH ¹ (J/g)	ΔH ² (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
E1PEBD	125	-	107	-	76
E1PP5	125	162	106	3	77
E1PP10	125	162	104	6	77
E1PP15	125	162	87	7	65
E1PP20	124	162	84	14	67
E1PP30	124	163	68	30	63
E1PP	-	168	-	125	60

Fonte: Própria da autora.

Nota: ¹Relativo ao PEBD;

²Relativo ao PP.

A Tabela 12 e a Figura 31 apresentam os resultados de cristalinidade dos materiais após o tratamento térmico calculados a partir da equação 1 e as as curvas de DSC, respectivamente.

Assim como nas amostras antes do tratamento térmico, é visível o crescimento do pico correspondente a fusão do polipropileno, em 163°C, conforme o teor deste é aumentado até 30% em massa. Em contrapartida, o pico de fusão do polietileno em torno de 124°C decresce com o aumento do teor de PP. Não há deslocamentos significativos da temperatura de fusão das blends com relação aos componentes polímeros isolados.

Tabela 12 – Cristalinidade das composições na Etapa 4.

AMOSTRA	TF ¹ (°C)	TF ² (°C)	ΔH ¹ (J/g)	ΔH ² (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
E4PEBD	124	-	85	-	60
E4PP5	123	163	91	2,3	66
E4PP10	125	163	95	7,4	71
E4PP15	125	164	94	10	71
E4PP20	125	163	73	11	58
E4PP30	122	163	57	12	46

Fonte: Própria da autora.

Nota: ¹Relativo ao PEBD;

²Relativo ao PP.

Figura 31 - Curvas de DSC para todas as composições da Etapa 4.

Fonte: Própria da autora.

Em termos gerais, quanto maior o teor de PP, mais baixa se torna a cristalinidade da composição, uma vez que o PP naturalmente tem menor cristalinidade. A queda de cristalinidade da amostra de polietileno para a blenda com 30% de polipropileno chega a praticamente 24%. Quando comparados estes resultados das amostras tratadas com as amostras antes do tratamento (Tabela 11), nota-se que, com exceção das blendas com 10 e 15% em massa de PP, há uma diminuição da cristalinidade do material devido ao tratamento e esta diminuição se deve principalmente à redução de entalpia da fase correspondente ao PP na blenda. A conversão parcial da fase de PP em copolímeros com o PEBD é uma hipótese que deve ser novamente considerada para explicar este efeito.

5.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi um dos ensaios mais importantes para caracterizar as propriedades mecânicas dos polímeros. Ele também foi útil na indicação de como o material se comporta mecanicamente após a reciclagem mecânico-química. Propriedades mecânicas como a resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura foram obtidos por meio desse ensaio e foram apresentados na Tabela 13 para todas as amostras de todas as etapas.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas das blendas em todas as etapas.

AMOSTRAS	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	MÓDULO DE YOUNG (MPa)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
E1PEBD	15 ± 0,16	90 ± 12	526 ± 8
E1PP5	14 ± 0,16	90 ± 11	545 ± 18
E1PP10	15 ± 0,35	102 ± 15	538 ± 10
E1PP15	15 ± 0,1	101 ± 6	510 ± 18
E1PP20	17 ± 0,46	124 ± 20	560 ± 29
E1PP30	20 ± 0,48	168 ± 34	736 ± 14
E2PP30	17 ± 0,34	286 ± 10	98 ± 39
E4PE	13 ± 0,25	213 ± 17	33 ± 8
E4PP5	13 ± 0,33	223 ± 8	16 ± 3
E4PP10	13 ± 0,65	241 ± 13	12 ± 2
E4PP15	13 ± 0,38	233 ± 13	20 ± 3
E4PP20	14 ± 0,34	266 ± 10	10 ± 0,4
E4PP30	15 ± 0,39	300 ± 8	10 ± 1
E5PP30	13 ± 0,55	293 ± 8	7,2 ± 0,5

Fonte: Própria da autora.

A Figura 32 apresenta os resultados de resistência à tração dos materiais função do teor de PP na composição. É notado que, em geral, a resistência à tração aumenta com o aumento do teor de PP nas duas etapas cabíveis de comparação entre composições, ou seja, as etapas 1 e 4, sendo o maior valor obtido entre todas as amostras de 20 MPa para a composição E1PP30.

Figura 32 – Resistência à tração das blendas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ●) Etapa 1;

□) Etapa 2;

▼) Etapa 4;

◇) Etapa 5.

Para a etapa 1, a composição com menor resistência a tração é a de 5% de PP com pouco mais de 14 MPa, sendo esta e a composição de 10% as únicas composições com resistência à tração menor do que a composição com 100% de LDPE. As composições com maior teor de PP têm maior resistência à tração, a princípio, pelo fato do polipropileno ter maior resistência à tração, entre 28 e 40 MPa contra o PEBD entre 7 e 17 MPa; valores que condizem com os resultados obtidos (MARK, 2007; ARAÚJO, 2010; WYPYCH, 2016). Outro motivo é o aumento em massa de material virgem, que ainda não foi submetida às condições de degradação verificadas para o rejeito de PEBD.

Ainda a respeito da primeira etapa, a diminuição da propriedade na composição com 5% de PP, pode ter ocorrido devido à formação de fases dispersas de PP na matriz de PEBD. A formação e instabilidade das interfaces PEBD/PP e o tamanho e morfologia de domínios do polipropileno nas composições que estão próximas à 5% de PP pode explicar o menor desempenho mecânico verificado para estas blendas. Essa fase dispersa é responsável por gerar uma tensão residual na blenda, o que diminui a resistência do material. Os valores de

resistência à tração só começam a ser expressivamente maiores na blenda do que no PEBD para composições maiores que 20%, quando a os domínios se encontram mais estáveis na matriz de polietileno (PEREZ; MANRICH; MANRICH, 2008).

Em geral, o comportamento mecânico sob esforços de tração na Etapa 4 segue o padrão verificado na Etapa 1, ou seja, há um aumento da resistência à tração conforme o teor de PP aumenta. O valor máximo obtido da propriedade foi de 15,35 MPa para a amostra E4PP30, cerca de 4,4 MPa em média menor que a amostra correspondente da reciclagem puramente mecânica, E1PP30. Outras amostras apresentaram valores próximos comparativamente para as duas etapas.

Na Figura 33 é feita uma comparação entre os resultados de resistência à tração da blenda contendo 30% em de massa de PP em diferentes condições.

Figura 33 – Comparação da resistência à tração entre etapas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: 1) Sem catalisadores ou tratamento;

2) Sem o catalisador Ziegler-Natta e sem tratamento;

4) Com catalisadores e tratamento;

5) Sem o catalisador Ziegler-Natta e com tratamento.

Há uma redução progressiva da resistência à tração da blenda com a presença do catalisador zeólita após processamento termomecânico, após tratamento térmico em presença do catalisador zeólita e após tratamento térmico em presença de ambos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta. Assim, as modificações químicas que ocorrem no material em função da presença dos catalisadores e tratamento térmico não são favoráveis para a melhoria do desempenho de resistência à tração do material.

Na Figura 34 são ilustrados os resultados de módulo de Young para os materiais nos diferentes tratamentos. O módulo de Young é a propriedade que diz respeito a rigidez dos materiais. Tal propriedade apresenta aumento com o teor de PP nas blendas. Nos materiais sem a presença de catalisadores, houve um aumento progressivo desta propriedade conforme se aumentou o teor de PP, chegando a valores próximos de 180 MPa para a composição E1PP30, mostrando aumento simultâneo do desvio padrão. Isso porque o módulo de Young é naturalmente maior para o polipropileno, entre 900 e 1100 MPa, do que para o polietileno, entre 102 e 300 MPa (COUTINHO, 2003; MARK, 2007; INCOMPLAST, 2017). O comportamento das blendas submetidas ao tratamento térmico apresenta um perfil semelhante com relação ao aumento do teor de PP no material. Entretanto, os valores de módulo de Young para as blendas tratadas termicamente são praticamente o dobro das respectivas blendas de mesma composição sem o tratamento térmico. A redução de cristalinidade nas blendas, verificada pelos ensaios de DSC, deveria provocar a diminuição do módulo de Young do material, uma vez que a fase cristalina é mais rígida que a porção amorfa para ambos PP e PEBD. Assim, outras modificações químicas no material, como previamente discutido, tais como a formação de reticulações na estrutura polimérica que aumentam a rigidez do material também devem se mostrar relevantes durante o tratamento térmico.

Figura 34 – Módulo de Young das blendas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ●) Etapa 1;

□) Etapa 2;

▼) Etapa 4;

◇) Etapa 5.

Na Figura 35 é feita uma comparação entre os resultados de módulo de Young da blenda contendo 30% em de massa de PP em diferentes condições.

Observa-se um aumento de módulo de Young com a incorporação do catalisador zeólita por processamento por extrusão, não sendo mais notadas mudanças significativas com os subsequentes tratamentos térmicos acompanhados ou não do catalisador Ziegler-Natta. Este resultado induz a concluir que as mudanças que levam ao aumento da rigidez do material, possivelmente derivadas da formação de reticulações no material, são oriundas da ação do catalisador antes do tratamento térmico.

Figura 35 - Comparação do Módulo de elasticidade entre etapas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: 1) Sem catalisadores ou tratamento;

2) Sem o catalisador Ziegler-Natta e sem tratamento;

4) Com catalisadores e tratamento;

5) Sem o catalisador Ziegler-Natta e com tratamento.

Na Figura 36 são ilustrados os resultados de alongamento na ruptura para os materiais nos diferentes tratamentos.

Nas blendas sem a presença de catalisadores, até a composição de 20% de PP, não há uma diferença significativa entre as composições em questão de valores absolutos. Mesmo no caso da composição de 30% de PP, o maior valor obtido no ensaio, em torno de 750% de alongamento do seu comprimento inicial, o resultado foi considerado coerente quando comparado aos valores encontrados em literaturas, de 100 a 900% para o PEBD e de 200 a 600% para o PP (COUTINHO, 2003; MARK, 2007).

Figura 36 – Alongamento na ruptura das blendas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ●) Etapa 1;

□) Etapa 2;

▼) Etapa 4;

◇) Etapa 5.

Por outro lado, observa-se uma diminuição drástica de alongamento na ruptura das blendas após o tratamento térmico que mostra ainda um perceptível declive à medida que se acrescenta o polipropileno às composições. Os baixíssimos valores de alongamento se encontraram entre 10 à 15 % para a maior parte dessas composições, sendo compatíveis com polímeros como o polimetilpenteno, a poliamida 6,9 e epóxis em geral, (CROMPTON, 2012). O alongamento na ruptura é uma das propriedades mais sensíveis às modificações químicas e físicas nos polímeros, sofrendo reduções consideráveis com a diminuição de massa molar, formação de reticulações e incompatibilidade dos componentes em blendas.

Na Figura 37 é feita uma comparação entre os resultados de alongamento na ruptura da blenda contendo 30% em de massa de PP em diferentes condições.

Figura 37 - Comparação do alongamento na ruptura entre etapas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: 1) Sem catalisadores ou tratamento;

2) Sem o catalisador Ziegler-Natta e sem tratamento;

4) Com catalisadores e tratamento;

5) Sem o catalisador Ziegler-Natta e com tratamento.

Dentre as propriedades mecânicas de tração analisadas, o alongamento na ruptura foi a que mostrou maior variação. Assim como para o módulo de Young, a presença do catalisador zeólita incorporado por extrusão já é suficiente para reduzir drasticamente o alongamento na ruptura da blenda. Esta diminuição é ainda mais severa após o tratamento térmico do material na presença e ausência do catalisador Ziegler-Natta. Nota-se que a redução no alongamento na ruptura pode chegar até 99%.

5.5 Resistência ao impacto

A Tabela 14 mostra os resultados do ensaio de impacto para as etapas 1, 2, 4 e 5 do estudo.

Tabela 14 – Resistência ao impacto das blendas em todas as etapas.

AMOSTRAS	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (KJ/M ²)
E1PEBD	7,7 ± 1,1
E1PP5	8,7 ± 1,1
E1PP10	8,8 ± 1,3
E1PP15	8,7 ± 1,3
E1PP20	10 ± 0,8
E1PP30	12 ± 0,9
E2PP30	5,1 ± 0,3
E4PE	3,7 ± 0,4
E4PP5	2,1 ± 0,3
E4PP10	1,6 ± 0,3
E4PP15	2,5 ± 0,4
E4PP20	1,3 ± 0,1
E4PP30	1,5 ± 0,3
E5PP30	1,4 ± 0,1

Fonte: Própria da autora.

Na primeira etapa é observável (Figura 38) que conforme o polipropileno é adicionado ao polietileno de baixa de densidade, há um aumento na resistência ao impacto. Esse aumento pode ser explicado pela já comprovada rigidez do polipropileno, que tem menor flexibilidade e absorve menor energia nos esforços de impacto do que o PEBD. Por esse motivo, os corpos de prova que continham mais polipropileno trincaram no entalhe, diferentemente das menores composições, que curvaram-se.

Figura 38 – Resistência ao impacto das blendas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ●) Etapa 1;

□) Etapa 2;

▼) Etapa 4;

◇) Etapa 5.

Na segunda etapa, a presença do catalisador confere uma grande queda da resistência ao impacto no material de aproximadamente 12 para 5 kJ/m² (Figuras 38 e 39). Esse resultado está em concordância com os resultados de outros ensaios, que indicam uma depreciação de propriedades do material com a presença do catalisador que pode ser devida a sua ação na cisão de cadeias poliméricas com diminuição de massa molar.

Em questão de valores absolutos, as resistências dos reciclados da Etapa 4 comparados aos reciclados mecanicamente da Etapa 1 sofreram uma queda média de 77%, passando de resistências em torno de 9,3 kJ/m² para 2,1 kJ/m². Essa é uma queda esperada levando-se em conta a quebra das cadeias poliméricas resultante da fase de modificação química em reator. Comparando-se as composições entre si é possível notar uma queda conforme o teor de polipropileno é aumentado, levando em consideração uma hipótese de degradação preferencial do grupo metil do polipropileno na fase química da reciclagem, contornando o esperado aumento de resistência com o aumento de PP em massa, tendo em comparação à primeira Etapa.

Uma atenção especial deve ser dada a composição E4PP15, que apresentou um aumento anômalo da resistência ao impacto e também apresentou um comportamento destoante nas caracterizações subsequentes.

A Figura 39 evidencia a diferença das resistências ao impacto entre as etapas 1, 2, 4 e 5, todos com a composição de 30% de PP em massa. É expressiva a diminuição desta propriedade mecânica, que passa de valores próximos a 12kJ/m² para 2kJ/m². Ainda assim, o valor é tolerável para um material reciclado. A queda da resistência está associada a quebra das cadeias, maior do que a desejável. É também possível associar o fato com a diminuição da cristalinidade do material, o que diminui a barreira para a propagação de trincas, além disso a parte amorfa na conformação das cadeias não absorve energia eficientemente, favorecendo a fratura frágil.

Figura 39 - Comparação da Resistência ao Impacto entre etapas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: 1) Sem catalisadores ou tratamento;

2) Sem o catalisador Ziegler-Natta e sem tratamento;

4) Com catalisadores e tratamento;

5) Sem o catalisador Ziegler-Natta e com tratamento.

5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para avaliar a presença de grupos funcionais nos compostos, bem como verificar as mudanças que ocorreram nos materiais em função da ação dos catalisadores e tratamento. Na Tabela 15 estão elencados os grupos típicos dos alcanos e suas vibrações características catalogados em literaturas.

Tabela 15 – Bandas características dos alcanos no espectro de FTIR.

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	GRUPOS FUNCIONAIS	CARACTERÍSTICAS
3000-2840	C-H	estiramento simétrico e assimétrico
1465	C-H	deformação angular (CH_2)
1375	C-H	deformação angular dos grupos metil (CH_3)
720	C-H	deformação angular (CH_2)

Fonte: (PAVIA, 2015).

Para todas as composições foram observadas, com base na Figura 40, as bandas características de alcanos entre 3000 e 2840 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H, bandas em aproximadamente 1465 cm^{-1} , que representa deformação angular de C-H (grupos CH_2) e bandas estreitas em torno 720 cm^{-1} , relacionada à deformação angular de C-H (grupo CH_2). Com a crescente adição de polipropileno, a banda de 1375 cm^{-1} , responsável pela deformação angular do grupo metil do polipropileno se intensifica (PAVIA, 2015).

Também são verificadas em alguns espectros da Figura 40 bandas de baixa intensidade em torno de 3650 a 3600 cm^{-1} , características do estiramento da ligação O-H. O grupo hidroxila (OH) não integra a estrutura química de poliolefinas como o polietileno e o polipropileno. Não há relação entre a intensidade dessas bandas com o teor de polipropileno na blenda. Entretanto, este grupo pode surgir na estrutura das poliolefinas em decorrência de modificações químicas oriundas de processos de degradação. Essas bandas podem também ser decorrentes da umidade residual do material, da presença de aditivos presentes na composição do polietileno reciclado ou de uma contaminação durante os processamentos termomecânicos de extrusão e injeção.

Figura 40 - Espectros de FTIR no modo de transmitância na etapa 1.

Fonte: Própria da autora.

Na comparação entre o espectro do PP com o PEBD, é notável o aumento de intensidade da banda em 1365 cm⁻¹, grifado na Figura 41, que representa a deformação angular de um grupo exclusivo do polipropileno, a metila.

Figura 41 - Comparação de espectros do polietileno reciclado e do polipropileno virgem no FTIR.

Fonte: Própria da autora.

Na Figura 42 são apresentados os espectros de FTIR dos materiais após o tratamento térmico. Em comparação aos resultados de FTIR dos materiais antes do tratamento térmico, nota-se o aumento de intensidade de duas bandas em especial, em 3400-3600 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento da ligação hidroxila (O-H), e em 1760-1630cm⁻¹, característica do estiramento da ligação carbonila (C=O). Observa-se ainda que o aumento de intensidade destas bandas é proporcional ao teor de PP nas blendas. Uma explicação para o aumento está na indesejável oxidação do material, principalmente durante a modificação química, o que deve também contribuir para a depreciação das propriedades mecânicas observadas. O fato da oxidação ser maior nas blendas com maiores teores de PP é justificado pela maior reatividade do PP, conforme discutido previamente.

Figura 42 - Espectros do FTIR da Etapa 4.

Fonte: Própria da autora.

Na Figura 43 é feita uma comparação entre os espectros da blenda contendo 30% em massa de PP sob diferentes condições, de acordo com as etapas de desenvolvimento experimental. Nota-se que a blenda após tratamento térmico em presença de ambos os catalisadores (E4PP30) foi a mais oxidada. Por outro lado, uma blenda semelhante antes do tratamento térmico, E2PP30, apresenta poucas mudanças relacionadas à oxidação, embora suas propriedades mecânicas como alongamento na ruptura e módulo de Young já tenham sofrido mudanças consideráveis. Isto permite inferir que a oxidação não é a única mudança química ocorrida no material responsável pelas alterações das propriedades mecânicas. Assim, outras modificações estruturais como a formação de reticulações e copolímeros, anteriormente discutidas também devem ocorrer.

Ainda que nesses espectros existam muitas semelhanças, há uma diferença de intensidade também nas bandas de deformação angular do CH_2 próximas à 720 e 1465 cm^{-1} , corroborando com a suposição de ocorrência de outras mudanças estruturais no material.

Figura 43 - Comparação dos espectros das amostras com 30% de PP para as etapa 1, 2, 4 e 5 no FTIR usando normalização a partir da banda em 1465 cm^{-1} .

Fonte: Própria da autora.

A Figura 44 apresenta uma comparação gráfica para a razão de intensidade entre as bandas em 3425 , 2920 , 1696 , 1375 e 718 cm^{-1} .

A razão entre as bandas vibracionais relativas aos grupos de oxidação hidroxila e carbonila na amostra E4PP30 apresenta valor muito superior que dos outros materiais. Também pode-se verificar que todas as bandas em destaque do material E5PP30 tiveram um aumento de intensidade, mostrando um efeito tanto da ação do catalisador zeólita quanto do tratamento térmico com Ziegler-Natta, ambos modificando quimicamente o material.

Figura 44 - Relação entre intensidades de bandas das blendas entre as Etapas 1, 2 e 4.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ►) Banda em 3425 cm^{-1} ;

■) Banda em 2920 cm^{-1} ;

◊) Banda em 1696 cm^{-1} ;

o) Banda em 1375 cm^{-1} ;

▲) Banda em 718 cm^{-1} .

5.7 Índice de fluidez (MFI)

Os resultados de índice de fluidez dos materiais da primeira, segunda e quinta etapa do trabalho estão apresentados na Figura 45. A Tabela 16 apresenta os resultados de índice de fluidez para todos os materiais. O índice de fluidez apresentou um comportamento inverso à viscosidade do polímero no estado fundido e foi relacionado à sua capacidade de fluir e conseqüentemente de ser extrudado ou injetado. Seu valor dependente de características moleculares tais como massa molar, ramificações na cadeia principal e distribuição de massa molar (ROCHA, 1994).

Figura 45 - Resultados de índice de fluidez das blendas.

Fonte: Própria da autora.

Nota: ●) Etapa 1;

□) Etapa 2;

◇) Etapa 5.

Cabe uma importante ressalva a respeito da exclusão da quarta etapa na comparação da Figura 45. O material da quarta etapa tornou-se demasiadamente fluido nas condições testadas para as demais etapas, sendo representada à parte na Figura 47, a fim de comparar as composições dessa mesma etapa. Os testes conduzidos na quarta etapa foram realizados na temperatura de 160°C, diferentemente das demais etapas conduzidas na temperatura de 190 °C. A temperatura em questão não consta nas normas técnicas ASTM D1238, portanto o material não pode ser comparado a nenhum outro material. A amostra E4PP30 foi a única a ser ensaiada em ambas as condições.

Nota-se que o resíduo de PEBD apresenta índice de fluidez de 0,957 g/10 min e não há variações significativas deste valor para as blendas de PEBD/PP sem a presença de catalisadores, independente do aumento do teor de PP na composição. Para a blenda com 30% em massa de PP, a presença do catalisador zeólita provoca uma diminuição considerável no índice de fluidez, resultando em um valor de 0,65 g/10 min. Considerando que os índices de fluidez dos materiais da Figura 45 foram determinados nas mesmas condições experimentais, a variação de massa molar do polímero é o principal fator que pode gerar as mudanças observadas.

Desta forma, a massa molar da blenda E2PP30 deve ter aumentado devido à recombinação molecular e formação de novas estruturas como copolímeros e reticulados, corroborando com os resultados das propriedades mecânicas do material. Por outro lado, o aumento do índice de fluidez da blenda (E5PP30), sugere que neste caso houve redução considerável da massa molar do material.

Tabela 16 – Resultados do Índice de Fluidez para todas as etapas.

AMOSTRAS	ÍNDICE DE FLUIDEZ
	(g/10 min)
E1PEBD	$0,95 \pm 0,008$
E1PP5	$0,94 \pm 0,01$
E1PP10	$0,96 \pm 0,005$
E1PP15	$0,95 \pm 0,01$
E1PP20	$0,98 \pm 0,01$
E1PP30	$0,98 \pm 0,01$
E2PP30	$0,65 \pm 0,01$
*E4PE	$6,16 \pm 0,42$
*E4PP5	$9,1 \pm 1,5$
*E4PP10	$7,92 \pm 0,7$
*E4PP15	$1,35 \pm 0,09$
*E4PP20	$6,18 \pm 1,23$
*E4PP30	$0,89 \pm 0,7$
E4PP30	$2,48 \pm 0,07$
E5PP30	$1,55 \pm 0,01$

Fonte: Própria da autora.

Nota: Material ensaiado na condição de temperatura anômala de 160 °C.*

No polipropileno a cisão de cadeia é um mecanismo de degradação crucial, o que gera a diminuição da massa molar e tende a aumentar o índice de fluidez. Já o polietileno tende a diminuir o MFI à medida que é degradado, muito provavelmente associado a um mecanismo de diminuição das ramificações (ALCÂNTARA, 1995).

É marcante a diferença proporcionada pelo tratamento térmico da quarta Etapa. A degradação do material nessa etapa aumentou a sua fluidez. Este resultado está em consonância com a oxidação verificada no material por meio das análises de FTIR.

Merece destaque também o aumento do desvio padrão, que mesmo esperado com o aumento da propriedade, indica baixa homogeneidade do material, fato causado pela degradação e quebra aleatória das cadeias.

A Figura 46 apresenta uma comparação entre o índice de fluidez das blendas contendo 30% de PP das quatro etapas comparáveis do trabalho. Neste caso, vale ressaltar que todos os resultados obtidos procederam-se nas mesmas condições de ensaio, com temperatura de 190°C.

Figura 46 – Comparação entre os Índices de Fluidez das Etapas 1, 2, 4 e 5.

Fonte: Própria da autora.

Nota: 1) Sem catalisadores ou tratamento;

2) Sem o catalisador Ziegler-Natta e sem tratamento;

4) Com catalisadores e tratamento;

5) Sem o catalisador Ziegler-Natta e com tratamento.

Novamente se torna marcante a diferença proporcionada pelo tratamento térmico da blenda com 30% de PP da quarta Etapa. A degradação do material neste tratamento aumentou a sua fluidez.

Os resultados de índice de fluidez para as blendas PEBD/PP em função do teor de PP no material após serem submetidas ao tratamento térmico são ilustrados na Figura 47.

Figura 47 - Resultados de Índice de fluidez das blendas na Etapa 4.

Fonte: Própria da autora.

Não é possível estabelecer uma tendência clara do comportamento do índice de fluidez dos materiais em função do teor de PP na composição. Entretanto, nota-se que as blendas com teores mais baixos de PP resultaram em maiores índices de fluidez, indicando maior redução de massa molar. O elevado grau de degradação do material pode explicar eventuais discrepâncias dos resultados, como no caso da blenda contendo 15% em massa de PP. Entretanto, não se pode desconsiderar que outras modificações químicas no material possam ter acontecido antes da oxidação. Isto leva à reflexão de que para o sistema adotado, o tratamento térmico possa ter sido ainda muito severo.

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu a avaliação das fases PEBD/PP, além da ação e distribuição dos catalisadores nos materiais. A Figura 48 apresenta a microestrutura do polietileno de baixa densidade reciclado e do polipropileno virgem, enquanto as imagens das blendas da etapa 1 são ilustradas na Figura 49.

O primeiro contraste que pode ser verificado é entre o PP e o PEBD pós-industrial. O PP apresenta uma fratura com mais marcas de fissuras, porém sem os buracos observados na microestrutura do PEBD. Estes buracos devem ser resultados da liberação de voláteis devido à decomposição de impurezas próprias de materiais reciclados durante o processamento termomecânico.

Figura 48 - Imagens de MEV com ampliação de 5000x.

Fonte: Própria da autora.

Nota: a) Polietileno de baixa densidade reciclado;

b) Polipropileno virgem.

A partir das micrografias das blendas PEBD/PP não foi possível visualizar claramente a presença de domínios de fase dispersa para as composições com até 15% em massa de PP (Figuras 49a, b, c e d). Somente nas blendas com 20 e 30% massa de PP que os domínios esféricos de PP podem ser observados (Figuras 49e e 49f).

O maior tamanho e melhor dispersão dos domínios de fase do polipropileno na matriz de polietileno nas composições de 20 e 30% PP pode explicar o melhor desempenho mecânico destas composições em contraposição as composições de menor teor de PP.

Figura 49 - Imagens de MEV dos materiais da etapa 1 com ampliação de 5000x.

Fonte: Própria da autora.

Nota: a) E1PEBD;

b) E1PP5;

c) E1PP15;

d) E1PP20;

e) E1PP30;

f) E1PP10.

A Figura 50 apresenta a imagem de MEV da blenda reciclada com o catalisador zeólita porém sem tratamento térmico.

Figura 50 - Imagem de MEV do material E2PP30 da etapa com ampliação de 10000x.

Fonte: Própria da autora.

Verifica-se neste caso, a presença dos domínios de PP distribuídos ao longo da matriz de PEBD em diversos tamanhos, alguns dos quais aparecem destacados por um círculo preto ao seu entorno. Não é possível notar qualquer diferença morfológica no material que possa ser atribuída às mudanças químicas causadas pela ação do catalisador.

A Figura 51 apresenta imagens de MEV das amostras recicladas com ambos os catalisadores sob efeito do tratamento térmico.

Figura 51 - Imagens de MEV dos materiais da etapa 4 com ampliação de 5000x.

Fonte: Própria da autora.

Nota: a) E4PEBD;

b) E4PP5;

c) E4PP15;

d) E4PP20;

e) E4PP30;

f) E4PP10.

Nas imagens é mais uma vez possível visualizar os domínios de fase ovais do polipropileno na matriz de polietileno nas amostras E4PP5, E4PP15, E4PP20 e E4PP30 na ampliação de 5000x. Novamente, o aumento dos domínios de fase do PP e maior dispersão dos mesmos ocasiona uma melhora nas propriedades mecânicas dos materiais conforme o teor de PP é aumentado. Nota-se também, especialmente na Figura 51.f, pontos brancos que indicam a presença do catalisador Ziegler-Natta numa distribuição bastante aleatória. Um dos pontos selecionado na imagem 50 f foi mapeado por EDS (Figura 52) e demonstrou a presença de constituintes do catalisador Ziegler-Natta, considerando altos teores de cloro e magnésio em contraponto com o ponto 2, a suposta matriz. A Tabela 17 apresenta esses teores. O catalisador Ziegler-Natta utilizado foi suportado pelo Cloreto de Magnésio, logo, tende-se a aumentar os teores dos respectivos elementos. É possível que o catalisador Ziegler-Natta concentre e se aglomere junto ao catalisador ZSM-5 e por isso a porcentagem de alumínio na composição do primeiro ponto seja mais alta que no segundo.

Figura 52 – Espectro do ponto 1 mapeado da amostra E4PP30.

Fonte: Própria da autora.

Tabela 17 - Composição dos elementos que compõe os espectros mapeados da amostra E4PP30.

Elemento	Porcentagem em massa %	
	Ponto 1	Ponto 2
Carbono	84.880	81.891
Magnésio	1.854	1.412
Alumínio	3.382	0.547
Cloro	9.884	5.615

Fonte: Própria da autora.

Vale ressaltar que o catalisador Ziegler-Natta não pôde ser incorporado ao material por extrusão devido à sua capacidade de corrosão dos equipamentos. É provável que a menor

distribuição e dispersão desse aditivo na matriz poliméricas tenha ocasionado pontos de tensão que também podem ter contribuído na resposta das propriedades mecânicas do material.

Em comparação com as primeiras etapas, a etapa quatro mostra superfícies de fratura menos uniformes e lisas, evidenciando menor compatibilidade entre as fases de polietileno e polipropileno. Neste caso, a interface domínio-matriz é mais evidente e aparenta fissuras.

A micrografia do material E5PP30 da quinta etapa (Figura 53) mostrou-se bastante semelhante as micrografias das amostras E4PP15 e E4PP20 da quarta etapa, tanto em visualização dos domínios de PP, quanto na heterogeneidade da fratura. A diferença entre ambas está na ausência dos pontos brancos na última etapa e no aumento das fendas formadas ao redor dos domínios, observável confrontando-se as Figuras 51.f e 53, Este efeito também pode ter influenciado nas propriedades mecânicas do material.

Figura 53 - Imagem de MEV do material E5PP30 da etapa 5 com ampliação de 5000x.

Fonte: Própria da autora.

6 CONCLUSÕES

Nas blendas PEBD/PP, o polipropileno é menos estável termicamente e apresenta maiores mudanças estruturais que a fase de polietileno quando o material é aquecido em temperaturas elevadas. O aumento do teor de polipropileno nas blendas PEBD/PP causa mudanças progressivas em algumas propriedades mecânicas, tornando o material mais rígido e com tenacidade e resistência à tração e ao impacto mais altas. Por outro lado, a capacidade de fluxo do material, avaliada pelo índice de fluidez não se altera significativamente nas blendas.

A incorporação do catalisador zeólita ZSM-5 provoca mudanças estruturais nas blendas durante o processamento termomecânico, as quais acarretam em alterações na cristalinidade e estabilidade térmica do material. O aumento da rigidez do material, acompanhado pela diminuição da capacidade de deformação e de fluxo do material no estado fundido denotam que as mudanças estruturais devem estar vinculadas principalmente ao aumento de massa molar devido à recombinação molecular com formação de copolímeros e reticulações.

O tratamento térmico da blenda polimérica em presença de ambos catalisadores zeólita e Ziegler-Natta provocou mudanças severas nas propriedades do material, que inclui diminuição brusca da capacidade de deformação, aumento da rigidez e da capacidade de fluxo do material no estado fundido, bem como reações indesejadas de degradação oxidativa do polímero. Assim, mesmo em temperaturas de início de decomposição e em tempos reduzidos de tratamento na presença dos catalisadores, já se verifica fragmentação elevada das cadeias poliméricas.

Nas condições utilizadas para o estudo, a baixa mobilidade intrínseca do sistema polimérico no estado fundido, acompanhado pela dificuldade de dispersão dos catalisadores pode ter dificultado reações de recombinação molecular. Desta forma, a condução de estudos sob condições mais brandas de temperatura e com o uso de cisalhamento mecânico poderia ser uma alternativa para a geração de materiais reciclados com melhores propriedades.

O trabalho desenvolvido mostrou que é possível modificar quimicamente a estrutura de misturas poliméricas oriundas do processo de reciclagem, por meio do uso de catalisadores para gerar materiais com propriedades modificadas e que podem ser submetidos aos processamentos termomecânicos convencionais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos realizados no mesmo campo de estudo, podem ser considerados:

- a) A utilização de catalisadores de baixo custo para substituir especialmente o catalizador Ziegler-Natta;
- b) A aplicação de agitação na etapa de modificação termoquímica em reator;
- c) A incorporação dos catalisadores em outras fases do processamento;
- d) A utilização de materiais pós-consumo.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABISPLAST). **Perfil 2016**. Disponível em: <file.abiplast.org.br/file/noticia/2017/folder_preview_perfil2016_separado.pdf>. Acesso em: 06 set. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABISPLAST). **Mapeamento de PEV's, Cooperativas e Recicladores de Plástico no Brasil**. Abiplast, 2015. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/abiplast_fia_160511.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Paranorama 2016**. São Paulo: ABRELPE, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13.230: Embalagens a acondicionamentos de plásticos recicláveis - Identificação e simbologia**. Rio de Janeiro, 8 p. 2008.
- JORNAL A FOLHA. Lixões: Prejuízo ambiental para as cidades. **Jornal A Folha**, 2012. Disponível em: <http://folhasulparaibana.blogspot.com.br/2012/08/lixoes-prejuizo-ambiental-para-as.html>. Acesso em: 19 jul. 2017.
- AFONSO, J. C. E. A. **Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas**. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004.
- AFONSO, J. G. E. A. **Modificação Química de Poli (Tereftalato de Etileno) Pós-Consumo por Reação com Ácido Sulfúrico: Estrutura e Propriedades**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 1, p. 27-32, 2005.
- AKAY, M. **Introduction to polymer science and technology**. Mustafa Akay & Ventus Publishings, 2013. 39 p.
- ALCÂNTARA, R. L. E. A. **Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. Influências das condições de processamento**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Campina Grande, v. 5, n. 3, p. 42-47, set. 1995.
- ARAÚJO, J. F. **Estudo de Propriedades Mecânicas do Polipropileno Moldado por Injeção em Insertos de Resinas**. 2010. 88 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR. Curitiba, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D1238-13. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**. ASTM International. West Conshohocken. 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D256-10E1. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. ASTM International. West Conshohocken. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D638-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2014.

BATISTA, N. L. E. A. **Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates**. Mat. Res., São Carlos, v. 19, n. 1, p. 195-201, Feb. 2016.

BEZERRA, F. A. E. A. **Pirólise catalítica do PEBD usando como catalisador a vermiculita modificada**. Polímeros: Ciencia e Tecnologia, São Carlos, v. 26, p. 55-59, 2016.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of Polymer Science**. 3. rd. New York: WileyInter science, 1984.

BRASIL. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 18 jul. 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2007.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). **Pequisa Ciclosoft**. São Paulo. 2018. Disponível em: < <http://cempre.org.br/ciclosoft/id/9>>. Acesso em: 09 fev. 2019.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. **Resíduo Urbano em Portugal – Uma Análise dos Resíduos Plástico**. Research, Society and Development, v. 7, n. 8, p. 01-07, 2018.

CORTEZ, A. T. C. **Aplicação de métodos e técnicas sustentáveis na gestão de resíduos sólidos**. Geographos, Rio Claro, v. 7, n. 87, p. 27, julho 2016.

COSTA, H. M. E. A. **Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Polímeros, Rio de Janeiro, v. 26, p. 55-59, 2016.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Instituto de Química, UERJ, v. 13, p. 1-13, 2003.

CRISTINA, T. A. E. A. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2001.

CROMPTON, T. R. **Physical Testing of Plastics**. Shropshire: Smithers Rapra, v. 1, 2012.

DE MARCO, I. E. A. **Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 85, p. 384-391, 2009.

DEL DUCA, D.; MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook**. New York: Hansen Publisers, 1996.

DONAJ, P. J. et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. **Waste Manage**, v. 32, p. p. 840-846, 2012.

- EBEWELE, R. O. **Polymer science and technology**. New York: CRC Press, 2000.
- FOLETTTO, E. L. E. A. **Síntese da zeólita ZSM-5 e as suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. Cerâmica, Florianópolis, v. 46, p. 210-213, 2000.
- FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. **Considerações Sobre a Reciclagem de embalagens plásticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Campinas, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.
- FORMIGONI, A. **Reciclagem de PET no Brasil**. 2007. 70 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Paulista (UNIP), São Paulo, 2007.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem**. Química nova na escola, 4 p. n. 18, p. 42-45, nov. 2003.
- FRANCIS, R. **Recycling of polymers: Methods, Characterization and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2017.
- GRILLO, C. C. **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**. 2016. 89 p. Dissertação de Mestrado em ciências. Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.
- INSTITUTO DO PVC. **Reciclagem mecânica**. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/interf/pdf/reciclagem_mecanica.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2017.
- INCOMPLAST. Polipropileno. **Incomplast**, 2017. Disponível em: <<http://www.incomplast.com.br/polipropilenopp>>. Acesso em: 06 setembro 2017.
- JAMBECK, J. R. et al. **Plastic waste inputs from land into the ocean**. Science, v. 347, p. 768 -771, 2015.
- KAMINSKY, W.; ZORRIQUETA, I. J. **Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins**. Journal of analytical and applied pyrolysis. v. 79, p. 368, 2007.
- KULKARNI, P.; RUCHIKA, P. **Depolymerization of Polypropylene: A Systematic Review**. Journal of Polymer & Composites, Mumbai, v. 4, n. 2, p. 1-16, 2016.
- KUMAR, S. E. A. **A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel**. Resources, Conservation and Recycling, Rourkela, v.55, p. 893-910, 2011.
- LANGE, L. C. E. A. **Gestão Integrada de resíduos sólidos - Guia do profissional em treinamento**. ReCESa, Minas Gerais, 2007.
- LEME, P. S.; MARTINS, J. L. G.; BRANDÃO, D. **Guia prático para minimização e gerenciamento de resíduos**. USP Recicla, São Carlos, p. 80 , 2012.
- LERICI, L. C. E. A. **Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y**. Procedia Materials Science, Córboá, v. 8, p. 297-303, 2015.
- LIN, Y. H. E. A. **Catalytic degradation of high density polyethylene**. Polymer Degradation and Stability, v. 86, p. 121-128, 2004.

- MACHADO, F.; PINTO, J. C. **Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas Usando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos**. Polímeros, Brasília, v. 21, n. 4, p. 321, 2011.
- MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene the definitive user's guide and databook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.
- MANSOR, M. T. C. et al. **Resíduos Sólidos: Cadernos de educação ambiental**, São Paulo, v. 6, p. 76, 2010.
- MARK, J. M. **Physical properties of polymers Handbook**. Cincinnati: Springer Science, 2007.
- MIRANDA, A. V. **Avaliação dos desempenho das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 no craqueamento do N-Octano**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2009.
- MISKOLCZI, N. E. A. **Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor**. Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1032-1040, 2009.
- MORENO, D. D. P. **Blendas de rejeitos pós-industriais de filmes (PEBD) e poliamida (PA6)**. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2015.
- MOTA, A. J.; ALVAREZ, A. R. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. IPEA: Brasília, 2012.
- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.
- PACHECO, J. G. A. F. et al. **Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts**. Catalysis Today, v. 107-108, p. 507-512, oct. 2005.
- PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Campinas: Chemkeys, 2008.
- PAVIA, D. L. E. A. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Bellingham: Cengage Learning, 2015.
- PAWEL, J. D. E. A. **Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery**. Waste Management, v. 32, n. 5, p. 840, 2012.
- PEREZ, I. S. B.; MANRICH, S.; MANRICH, S. **Efeito da adição de diferentes copolímeros em blendas HDPE/HIPS pós-consumo: morfologia de fases e propriedades térmicas**. Polímeros, São Carlos, v. 18, n. 3, p. 207-214, setembro 2008.
- PINTO, R. R.; RODRIGUES, G. E. A. **Estudo de viabilidade do catalisador renovável RFBK na produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura**. Congresso nacional de Engenharia de petróleo, gás e biocombustíveis. Campina Grande, 2015.
- PINZON, D. D. M. **Blendas de rejeitos pós-industriais de filmes (PEBD) e poliamida (PA6)**. 2015. 103 p. Dissertação de Mestrado em ciências. Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. **Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares**. *Polímeros*, Caxias do Sul, v. 20, n. 4, p. 269-274, 2010.

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

PLASTIVIDA (INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL PLÁSTICOS). **Reciclagem**. Plastivida, 2016. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/index.php/conhecimento/19-reciclagem?lang=pt>>. Acesso em: 31 julho 2018.

REIDLER, N. M. V. L.; GUNTHER, W. M. R. **Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas**. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 28. Anais... Cancún, México, 27 a 31 de out. de 2002.

ROCHA, M. C. G. E. A. Índice de Fluidez: **Uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.4, n3, p.33-37, 1994

RODA, D. T. **Influência da umidade em plásticos**. Tudo sobre Plásticos, 2011. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/propriedades/umidade.asp>>. Acesso em: 05 ago. 2017.

SHONAIKE, G. O.; SIMON, G. P. **Polymer blends and alloys**. New York: Marcel Dekker, 1999.

SILVA, A. B. E. A. **Caderno de educação ambiental: Resíduos Sólidos**. v.6, 79 p. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2010.

TURKU, I. et al. **Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends**. *Composite structures*, v. 161, p. 469-476, 2017.

VALIM, F. C. F. E. A. **Estudo das propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas do compósito particulado de alumínio e polietileno de baixa densidade reciclados**. *Matéria*, Guaratinguetá, v. 20, n. 4, p. 852-865, 2015.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2. nd. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

ZANIN, E.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem**: aspectos gerais e tecnologia. 2. ed. São Carlos: EdUFSCAR, 2015. 72-80 p.