

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DENISE DOS SANTOS LUIZ

**Estudo da atividade catalítica de argilas na modificação química de resíduos
poliméricos pós-consumo de polietileno**

Lorena
2019

DENISE DOS SANTOS LUIZ

**Estudo da atividade catalítica de argilas na modificação química de resíduos
poliméricos pós-consumo de polietileno**

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 concentração 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)

Luiz, Denise dos Santos

Estudo da atividade catalítica de argilas na modificação química de resíduos poliméricos pós-consumo de polietileno / Denise dos Santos Luiz; orientador Clodoaldo Saron - Versão Corrigida - Lorena, 2019. 119 p.

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

1. Reciclagem . 2. Polietileno de baixa densidade. 3. Argilas naturais . 4. Tratamento térmico . I. Título. II. Saron, Clodoaldo , orient.

Dedico a...

todas as pretas e pretos que ainda não conseguiram alcançar seus objetivos profissionais e acadêmicos. Não por falta de vontade ou esforço suficiente para alcança-los, mas porque é muito difícil quando se começa com 300 anos de atraso, e mais ainda quando o e(E)stado negligencia nossa existência, luta, história e necessidade de reparação.

Que nossa conquista seja rotina e não exceção.

Todo poder ao povo preto! Hoje e sempre!

AGRADECIMENTOS

A minha mãe por todo apoio incondicional;

A Tayara Correa por ter me incentivado a ingressar no mestrado;

Ao Clodoaldo Saron pela orientação, disponibilidade, maneira respeitosa e atenciosa que sempre me tratou ao longo desses 2 anos;

A minha família do coração por todo apoio, amizade, companheirismo, conselhos e abraços. Sempre repito o quanto vocês foram um achado na minha vida e não vou cansar de dizer. Muito obrigada família Dirce: Ana Paula Vieira, Isabella Nery, Letícia Mira, Nathalia Loriato e Tatiane Modesto;

Aos meus companheiros do grupo GPRPol pelo companheirismo, paciência, partilha de conhecimento e generosidade. Muito obrigada Bianca Rodrigues, Rayane Camargo, Camilla Grilo, Diego Moreno, Alexandre Dutra e Lívia Leite;

Á todos os funcionários da EEL-USP pela excelência dos serviços prestados durante minha formação;

À FATEC – SP pela realização das análises de DR-X em baixo ângulo;

Ao professor Davinson Mariano pela disposição e amizade;

A Tamíris Terra por me ajudar com as revisões do trabalho;

A Banca Julgadora;

Á todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma a minha caminhada e realização desse trabalho;

Á CNPQ pela bolsa.

RESUMO

LUIZ, D. S. **Estudo da atividade catalítica de argilas na modificação química de resíduos poliméricos pós-consumo de polietileno**. 2019. 119 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

O consumo elevado de materiais poliméricos para a produção de diversos bens duráveis e de consumo tem gerado quantidades enormes de resíduos que, quando dispostos irregularmente na natureza, levam muito tempo para se decomporem, causando danos ambientais graves. Os polímeros representam 14% de todo resíduo sólido produzido, e estima-se que 43% destes correspondam às poliolefinas de baixo interesse aos atuais processos de reciclagem de polímeros disponíveis. Esse estudo teve como propósito avaliar o processo de reciclagem do polietileno de baixa densidade (PEBD) por meio de tratamentos térmico em presença de catalisadores de baixo custo. Avaliou-se o potencial catalítico de argilas *in natura* na modificação de propriedades do PEBD, e na sua compatibilização quando contaminado com polipropileno (PP). Filmes pós-consumo de PEBD foram separados manualmente, lavados, aglutinados, secos e processados por extrusão em presença de 5 argilas do tipo montmorilonita em um teor de 5% em massa. Também foram preparadas blendas do PEBD com 5 e 30% em massa de PP sob as mesmas condições de processamento. Os materiais foram tratados termicamente em atmosfera inerte de nitrogênio e caracterizados por meio de ensaios mecânicos, térmicos, químicos e reológicos. As argilas foram caracterizadas por difração de raio X. A incorporação das argilas Verde, Bentonita, Gelmax, Perez e Polenita reduziram a estabilidade térmica do PEBD promovendo modificações químicas que resultam em mudanças de propriedades de resistência à tração, módulo de Young, alongamento na ruptura, resistência ao impacto e índice de fluidez. Assim, as argilas desempenham ação catalítica em reações que levam a mudanças estruturais no PEBD e em blendas PEBD/PP, sendo que o tipo de mudança no material varia em função da argila empregada. As argilas podem constituir uma alternativa de baixo custo para a produção de novos materiais a partir de polímeros reciclados.

Palavras-chave: Reciclagem. Polietileno de baixa densidade. Argilas naturais. Tratamento térmico.

ABSTRACT

LUIZ, D. S. **Study of the catalytic activity of clays in the chemical destruction of post-consumer polyethylene**. 2019. 119 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The high consumption of polymeric materials for the production of various durable and consumer goods has generated enormous amounts of waste that, when irregularly arranged in nature take a long time to decompose, causing serious environmental damage. The polymers represent 14% of all solid waste produced, and it is estimated that 43% of these correspond to the polyolefins of low interest to the current polymer recycling processes available. This study aimed to evaluate the recycling process of low density polyethylene (LDPE) by means of thermal treatments in the presence of low cost catalysts. The catalytic potential of in natura clays was evaluated in the modification of LDPE properties, and in their compatibilization when contaminated with polypropylene (PP). Post-consumer LDPE films were manually separated, washed, agglutinated, dried and extruded in the presence of 5 montmorillonite-type clays in a 5% by mass content. Blends of LDPE with 5 and 30% by mass of PP were also prepared under the same processing conditions. The materials were heat treated in an inert atmosphere of nitrogen and characterized by means of mechanical, thermal, chemical and rheological tests. The clays were characterized by X-ray diffraction. Green, Bentonite, Gelmax, Perez and Polenite clays reduced the thermal stability of LDPE promoting chemical modifications that result in changes in tensile strength properties, Young's modulus, elongation at break, impact strength and melt flow index. Thus, clays play catalytic action in reactions that lead to structural changes in LDPE and PEBD / PP blends, and the type of change in the material varies depending on the clay used. Clays can be a low-cost alternative for the production of new materials from recycled polymers.

Keywords: Recycling. Low density polyethylene. Natural clays. Thermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados em 2018. .	21
Figura 2 - Composição gravimétrica dos materiais plásticos coletados em 2018.	22
Figura 3 - Estrutura química do monômero e unidade repetitiva do polietileno.	23
Figura 4 - Representação da cadeia polimérica do PEBD.	24
Figura 5 - Estrutura química do monômero e da unidade repetitiva do polipropileno. ...	24
Figura 6 - Estrutura para o polipropileno isotático.	25
Figura 7 - Benefícios socioambientais da reciclagem de materiais plásticos.	26
Figura 8 - Etapas do processo de reciclagem mecânica.	27
Figura 9 - Simbologia de identificação para materiais poliméricos.	28
Figura 10 - Estrutura das folhas a) tetraédricas e b) octaédricas dos silicatos lamelares.	32
Figura 11 - Estrutura dos silicatos a) 1:1 e b) 2:1.	33
Figura 12 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento experimental.	38
Figura 13 - Ilustração do tanque rotativo para o processo de lavagem dos filmes pós-consumo de PEBD.	40
Figura 14 – Fluxograma das etapas para obtenção de blendas PE/PP.....	42
Figura 15 – Curva TGA típica.	44
Figura 16 - Dimensões dos corpos de prova de resistência ao impacto.	47
Figura 17 - Difratoograma da argila Verde.	50
Figura 18 - Difratoograma da argila Bentonita.	51
Figura 19 - Difratoograma da argila Gelmax.	51
Figura 20 - Difratoograma da argila Perez.	52
Figura 21 - Difratoograma da argila Polenita.	52
Figura 22 - Resíduos de PEBD: a) na forma de filmes e b) aglutinado.	53
Figura 23 - Curvas de TGA para o PEBD pós-consumo incorporado com diferentes argilas.	54

Figura 24 - Curvas de DSC.	56
Figura 25 - Resíduo de PEBD: a) sem tratamento térmico, b) tratado a 390°C, c) tratado a 415°C e d) tratado a 470°C.	58
Figura 26 - Resíduo de PEBD/ArgilaVerde: a) sem tratamento térmico, b) tratado a 390°C, c) tratado a 415°C e d) tratado a 470°C.	59
Figura 27 - Resíduo de PEBD/Bentonita: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.	59
Figura 28 - Resíduo de PEBD/Gelmax: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.	60
Figura 29 - Resíduo de PEBD/Perez: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C. ..	60
Figura 30 - Resíduo de PEBD/Polenita: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.	61
Figura 31 - Materiais de partida: a) PEBD pós-industrial e b) usada para blendas processadas.	61
Figura 32 - Blendas PE/PP: a) PE-5PP, b) PE-30PP, c) PE-5PP415 e d) PE-30PP415. .	62
Figura 33 - Blendas PE/PP/Gelmax: a) PE-5PP-Gelmax, b) PE-30PP-Gelmax, c) PE-5PP-Gelmax415 e d) PE-30PP-Gelmax415.	62
Figura 34 - Blendas PE/PP/Perez: a) PE-5PP-Perez, b) PE-30PP-Perez, c) PE-5PP-Perez415 e d) PE-30PP-Perez415.	63
Figura 35 - Blendas PE/PP/Polenita: a) PE-5PP-Polenita, b) PE-30PP-Polenita, c) PE-5PP-Polenita415 e d) PE-30PP-Polenita415.	63
Figura 36 - Curvas de TGA para o PEBD pós-industrial e PP.	65
Figura 37 - Curvas de TGA para o PEBD e blendas de PE-5PP, PE-30PP e PE-30PP415.	66
Figura 38 - Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo argila Perez.	68
Figura 39- Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo argila Polenita.	68
Figura 40 - Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo a argila Gelmax.	70
Figura 41 - Resistência à tração para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).	73

Figura 42 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).	75
Figura 43 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	76
Figura 44 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	76
Figura 45 - Módulo de Young para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).	77
Figura 46 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).	79
Figura 47 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	80
Figura 48 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	81
Figura 49 - Alongamento na ruptura para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).	82
Figura 50 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).	83
Figura 51 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	84
Figura 52 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).	85
Figura 53 - Resistência ao impacto para o PEBD contendo diferentes argilas.	86
Figura 54 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).	89
Figura 55 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).	90
Figura 56 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).	91

Figura 57 - Variação do índice de fluidez de polietilenos com relação à massa molar. ..	92
Figura 58 - Índice de fluidez para as composições extrudadas e tratadas termicamente.	93
Figura 59 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor de em massa de PP de 5% (♦) e 30% (●).	96
Figura 60 - Índice de fluidez para as blendas com 5% de PP tratadas e não tratadas termicamente.	97
Figura 61 - Índice de fluidez para as blendas com 30% de PP tratadas e não tratadas termicamente.	98
Figura 62 - Espectros FTIR para as amostras de PEBD, PEBD390 e PEBD415.	100
Figura 63 - Espectro de FTIR para a amostra PEBD470.	101
Figura 64 - Espectros de FTIR do PEBD pós-consumo contendo argilas.	102
Figura 65 - Espectros de FTIR do PEBD pós-consumo contendo argilas e tratamento térmico a 415°C.	102
Figura 66 - Espectros FTIR para PEBD pós-industrial e blendas com teores de 5 (PE-5PP) e 30% (PE-30PP) de PP.	103
Figura 67 - Espectros de FTIR para as blendas com teor em massa de 5% de PP e respectivas incorporações das argilas Gelmax, Perez e Polenita.	104
Figura 68 - Espectros FTIR para as blendas com teor de 5% de PP, incorporadas com argilas e tratadas termicamente à 415°C.	105
Figura 69 - Espectros de FTIR para as blendas com teor de 30% de P incorporadas com as argilas Gelmax, Perez e Polenita.	106
Figura 70 - Espectros de FTIR para blendas com teor de 30% de PP, incorporação das argilas Gelmax, Perez e Polenita e tratamento térmico a 415°C.	107
Figura 71 - Curvas de DMTA para as blendas: PE-30PP (Δ), PE-30PP415 (□), PE-30PP-Gelmax415 (○); PE-30PP-Perez415 (▽) e PE-30PP-Polenita415 (◇).	110
Figura 72 - Curvas de DMTA para as blendas: PE-5PP (Δ), PE-5PP415 (□), PE-5PP-Gelmax415 (○); PE-5PP-Perez415 (▽) e PE-5PP-Polenita415 (◇).	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do polietileno de baixa densidade.	23
Tabela 2 - Comparação de propriedades entre combustível obtido por meio de resíduos poliméricos e a gasolina comercial.	30
Tabela 3 - Parâmetros de aquecimento utilizados no processo de extrusão.	41
Tabela 4 - Identificação dos materiais processados.	42
Tabela 5 - Identificação das composições das blendas PEBD/PP com argilas.	43
Tabela 6 - Temperaturas utilizadas no tratamento térmico dos materiais.	44
Tabela 7. Variáveis utilizadas para análises de DMTA.	48
Tabela 8 - Distância basal interplanar das argilas.	50
Tabela 9 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD pós-consumo incorporado com diferentes argilas.	55
Tabela 10 - Resultados de DSC.	57
Tabela 11 - Porcentagens de decomposição para PEBD contendo argilas a 415°C.	64
Tabela 12 – Porcentagens de decomposição para as blendas PE/PP contendo argilas a 415°C.	64
Tabela 13 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD pós-industrial e PP utilizados na composição das blendas poliméricas.	65
Tabela 14 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD e blendas PE-5PP, PE-30PP E PE-30PP415.	67
Tabela 15 - Temperaturas de início, final e de taxa máxima de decomposição para as blendas contendo as argilas Peres e Polenita.	69
Tabela 16 - Temperaturas de início, término e de taxa máxima de decomposição térmica para as blendas PEBD/PP contendo argila Gelmax.	70
Tabela 17 - Propriedades mecânicas para o PEBD pós-consumo incorporado com argilas.	72
Tabela 18 - Propriedades mecânicas para blendas incorporadas com argilas.	72

Tabela 19 - Resistência ao impacto para as composições de PEBD pós-consumo com argilas.	87
Tabela 20 - Resistência ao impacto para blendas PE/PP com diferentes argilas e teores de 5 e 30% em massa de PP.	88
Tabela 21 - Resultados de índice de fluidez para as amostras extrudadas.	94
Tabela 22 - Índice de fluidez para as composições tratadas termicamente.	94
Tabela 23 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP.	95
Tabela 24 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP tratadas termicamente.	96
Tabela 25 - Bandas de absorção características para o polietileno.	99
Tabela 26 - Relaxações características para o PEBD.	108
Tabela 27 - Resultados de DMTA para as blendas com teor de 30% de PP, incorporações das argilas e tratada termicamente a 415°C.	108
Tabela 28 - Resultados de DMTA para as blendas com teor de 5% de PP, incorporações das argilas e tratadas termicamente a 415°C.	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	19
2.1.1	Política Nacional de Resíduos Sólidos	20
2.1.2	Polímeros como Resíduos Sólidos	21
2.3	RECICLAGEM DE POLÍMEROS	25
2.3.1	Reciclagem mecânica	27
2.3.2	Reciclagem energética	28
2.3.3	Reciclagem química	29
2.4	PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS	29
2.4.1	Pirólise catalítica	31
2.5	ARGILAS	32
3	OBJETIVOS	35
4	JUSTIFICATIVAS	36
5	MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1	MATERIAIS	37
5.2	MÉTODOS	38
5.2.1	Difração De Raio X	38
5.2.2	Processamento dos Filmes de PEBD	39
5.2.2.1	Separação dos polímeros	39
5.2.2.2	Lavagem	39
5.2.2.3	Secagem	40
5.2.2.4	Aglutinação	40
5.2.2.5	Secagem	41
5.2.3	Processamento das Blendas PEBP/PP	42
5.2.3.1	Extrusão	43

5.2.4 Tratamento Térmico	43
5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
5.2.7 Índice De Fluidez	46
5.2.8 Ensaio de Tração	46
5.2.9 Ensaio de Resistência ao Impacto	47
5.2.10 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.2.11 Análise Termo-Dinâmico-Mecânico (DMTA).....	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	49
6.2 PROCESSAMENTO DOS FILMES DE PEBD.....	53
6.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....	54
6.3.1 Análise Termogravimétrica do PEBD	54
6.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória do PEBD	56
6.3.3 Tratamento Térmico	58
6.3.4 Análise termogravimétrica das blendas PEBD/PP	65
6.4 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	71
6.4.1 Resistência à Tração	73
6.4.2 Módulo de Young	77
6.4.3 Alongamento na Ruptura	81
6.5 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	86
6.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	91
6.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	99
6.8 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICO (DMTA)	108
7 CONCLUSÕES.....	113
REFERÊNCIAS	115

1. INTRODUÇÃO

Problemas relacionados ao crescimento populacional, desenvolvimento tecnológico e consequente aumento de processos manufaturados utilizando recursos naturais como matéria-prima, a geração de resíduos sólidos e o consumo de recursos naturais vêm atingindo proporções exorbitantes, representando graves problemas ambientais. Mudanças de hábito populacional e o advento da era descartável tem sido agravantes para que os resíduos sólidos sejam dispostos excessivamente e após curto prazo de vida útil no meio ambiente (GOUVEIA, 2012).

Diversas propostas para resolver os problemas relacionados ao meio ambiente vêm sendo estudadas há algum tempo. Dentre elas, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instrumentaliza ações de prevenção e redução de geração de resíduos por meio, principalmente, dos processos de reciclagem e reutilização dos resíduos, visando ainda uma destinação ambientalmente adequada quando os processos de reciclagem ou utilização são impedidos de serem realizados (MMA, 2012).

Os polímeros vêm ganhando destaque e vasta utilização devido a inúmeras propriedades desejáveis, tais como estabilidade química e durabilidade, fácil conformação, leveza, sendo ainda considerado um material de baixo custo. Dentre os tipos de resíduos sólidos gerados, estima-se que cerca de 17% em massa corresponda a material polimérico (CEMPRE, 2015). O polietileno, objeto de estudo desse trabalho, é um dos polímeros mais comuns e de fácil obtenção, sendo assim largamente utilizado devido à sua não toxicidade, tornando-o adequado a ser utilizado em embalagens e produtos fármacos. Estima-se que dentre os resíduos sólidos poliméricos gerados, a fração em massa correspondente ao polietileno seja de 43% (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O processo de reciclagem de polímeros, já empregado no Brasil, é a forma ambientalmente mais apropriada para gerenciamento deste tipo de resíduo, podendo transforma-los de maneira prática devido à fácil conformação, concedendo nova finalidade ao produto no mercado, retirando os resíduos indevidamente dispostos no meio ambiente e reduzindo a exploração dos recursos naturais (GRILLO, 2016). O processo de reciclagem de polímeros pode ser dividido em: processamento mecânico, quando há a transformação física do material, originando novos produtos por meio de processos termomecânicos; processamento químico, quando reações químicas são promovidas ao polímero, visando obtenção de moléculas menores ou obtenção de monômero; além da recuperação de energia

que ocorre quando o material é direcionado ao processo de incineração, aproveitando-se seu potencial energético (IGNATYEV; VANDERBEKE; THIELEMANS, 2018).

Para o processo de reciclagem de poliolefinas como o polietileno, são encontradas algumas dificuldades, tornando-os pouco atraentes devido ao baixo valor de mercado agregado e contaminações inerentes do material (GRILLO, 2016). Torna-se um compromisso científico e ambiental que pesquisas sejam realizadas, visando alternativas para que o processo de reciclagem de poliolefinas sejam atraentes ao mercado. A presente pesquisa se baseia então, no processo de reciclagem químico-mecânica do polietileno de baixa densidade, verificando a possível atividade catalítica de argilas *in natura* durante o processo para obtenção de novos materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A Norma Brasileira NBR 10004 de 1987, que institui sobre a classificação dos resíduos sólidos, os define como:

“...resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”

No século XVIII deu-se início a era marcada pela utilização de processos industriais para obtenção de novos produtos. Com expansão rapidamente difundida, tais processos fabris baseados em transformações de recursos naturais, resultaram em consequências ambientais significativas a partir da grande disposição de resíduos sólidos no meio ambiente (ANDREOLI et al., 2014).

Além da seriedade dos impactos ambientais decorrentes do uso de recursos naturais, há também grande preocupação em relação à composição dos materiais. No passado, os recursos utilizados baseavam-se em composições orgânicas, com fácil capacidade de decomposição. Atualmente, com avanços tecnológicos nos processos industriais, tais recursos são utilizados para produção de materiais sintéticos, que, quando dispostos no meio ambiente levam longos períodos de tempo para se decomporem (ANDREOLI et al., 2014).

Em virtude do crescimento populacional e busca por praticidade, os bens de consumo produzidos possuem cada vez menos vida útil. Com o advento da era descartável, estima-se que os materiais gerados se tornem resíduos indevidamente dispostos no meio ambiente em menos de um ano. A gestão desses resíduos urbanos torna-se fundamental para diminuição de seus impactos ambientais (GOUVEIA, 2012; OLIVEIRA, 2012).

2.1.1 Política Nacional de Resíduos Sólidos

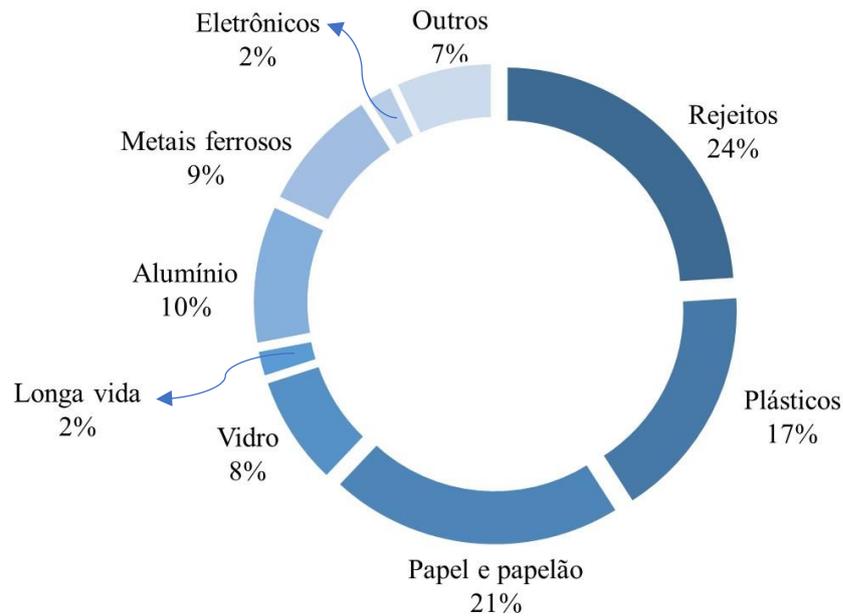
A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/10, instrumentaliza princípios, objetivos, diretrizes, metas e ações de prevenção e redução na geração de resíduos. Para isso, são utilizados processos de reciclagem e reutilização de resíduos sólidos, aliados à destinação ecologicamente adequada de rejeitos (materiais sem valores econômicos agregados). A PNRS expande ainda o conceito de responsabilidade ambiental para gestão e gerenciamento adequado dos resíduos, tornando-a compartilhada por toda cadeia produtiva, desde o fabricante até o consumidor final. (MMA, 2012).

A implementação da PNRS foi um grande marco nos processos de políticas ambientais, equiparando o Brasil com países desenvolvidos nesse setor. Com um aspecto de inclusão social extremamente relevante, a PNRS atua em aspectos socioeconômicos, visto que proporciona a abertura de mercado e geração de empregos à famílias de baixa renda por meio dos processos de coleta seletiva de materiais que possuem potencial de serem utilizados como novas matérias-primas (SINIR, 2010). Outro aspecto fundamental relaciona-se à saúde pública. O mau gerenciamento de resíduos resulta na disposição desses materiais em áreas abertas, gerando além de ambiente deteriorado, a propiciação de vetores de transmissões de doenças (DE FARIA et al., 2011).

Desde a aprovação da PNRS, o cenário do país tem sofrido considerável aumento quanto aos municípios que realizam coleta seletiva. Em 2010, 443 municípios realizavam coleta seletiva. Em 2018, foram registrados 1227 municípios, com crescimento principalmente nas regiões sul e sudeste do país (CEMPRE, 2018). Ainda em 2017, foram coletados, por meio do processo de coleta seletiva, cerca de 71,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, sendo que 42,3 milhões desses materiais coletados não tiveram destinação ambientalmente adequada, sendo direcionados a aterros sanitários (ABRELPE, 2017).

Apesar do crescimento populacional de 0,75% entre os anos de 2016 e 2017, a geração total de resíduos teve acréscimo em 1% para o mesmo período, chegando a produção de 214,868 t/dia (ABRELPE, 2017). Estima-se que dessa quantidade de resíduos gerados, apenas 24% sejam considerados como rejeitos, ou seja, sem nenhuma possibilidade técnica de recuperação, conforme explícito na Figura 1.

Figura 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados em 2018.



Fonte: Adaptado de CEMPRE, 2018.

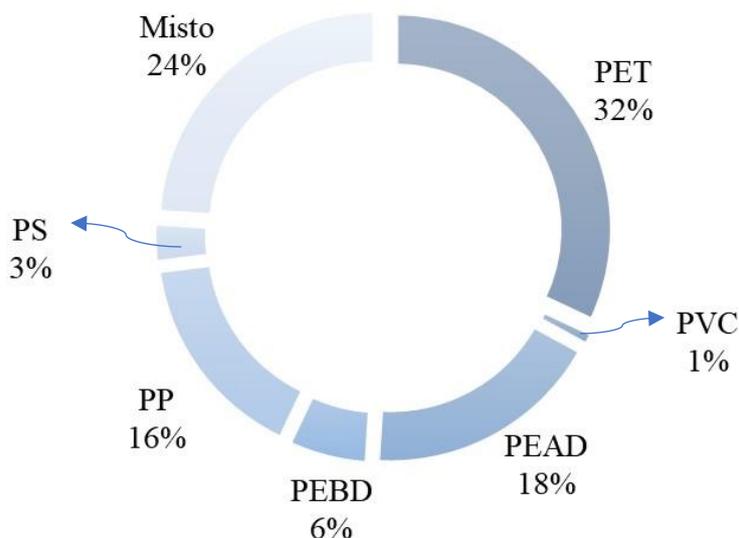
2.1.2 Polímeros como Resíduos Sólidos

Os materiais poliméricos são frequentemente associados como vilões ambientais. Largamente utilizados por sua estabilidade química, principalmente no setor de embalagens, essa mesma estabilidade impede a rápida decomposição desses materiais quando descartados, ocasionando na disposição desses materiais por muitos anos no meio ambiente (OLIVEIRA, 2016).

Em 2015, estima-se que a quantidade de resíduo gerado tenha sido da ordem de aproximadamente 63 milhões de toneladas (CEMPRE, 2015). Pesquisas mais recentes revelam que 17% desses materiais correspondam a materiais plásticos, compostos em sua maioria (40%) por polietilenos (PEAD e PEBD) e polipropileno (CEMPRE, 2018), conforme indicado na Figura 2.

Em 2017, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a produção de plásticos atingiu o patamar de 6,13 milhões de toneladas. Estima-se que deste total, 52% tenha o ciclo longo de vida (acima de 5 anos), 17% possua ciclo médio de vida (entre 1 e 5 anos), e 31% possua ciclo curto de vida (até um ano) (CAMARGO, 2018).

Figura 2 - Composição gravimétrica dos materiais plásticos coletados em 2018.



Fonte: Adaptado de CEMPRE, 2018.

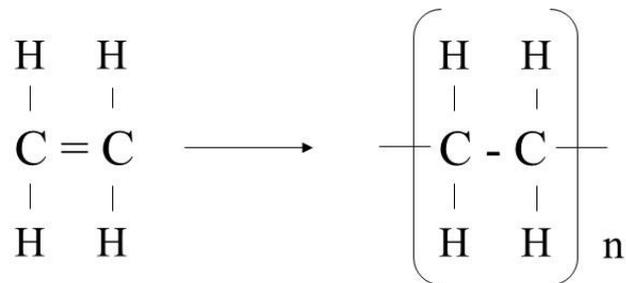
2.2 POLIOLEFINAS

Os polímeros polietileno e polipropileno são os principais representantes das poliolefinas. Tratam-se de polímeros simples, que possuem olefinas como unidades monoméricas, e podem ser representados genericamente pela fórmula C_nH_{2n} (SEN; RAUT, 2015).

O polietileno é um dos polímeros mais utilizados em virtude do custo-benefício apresentado devido boas propriedades mecânica e térmica, aliadas a facilidade de obtenção e processamento. Devido à sua estrutura poliolefínica, o polietileno é inerte à maioria dos produtos químicos comumente utilizados. Trata-se de um material semicristalino, que oferece versatilidade a partir do controle do processo de síntese, podendo originar diferentes estruturas, variando a quantidade e tamanho de ramificações ligadas à cadeia principal. As variações dessas ramificações modificam as propriedades dos materiais gerados, favorecendo a vasta aplicação para esses materiais. As formas comerciais mais comuns de polietileno são o de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (BRYDSON, 1999; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Os polietilenos são sintetizados por reações de adição do monômero etileno. A Figura 3 ilustra a estrutura química do monômero e a unidade repetitiva do polietileno após o processo de polimerização. O polietileno de baixa densidade (PEBD), objeto de estudo desse trabalho, é um polímero com cristalinidade variando entre 50 e 60%. Geralmente, apresenta ponto de fusão entre 110 e 115°C, com massa específica podendo variar entre 0,912 e 0,92g/cm³. Trata-se de um polímero tenaz, com alta resistência ao impacto, flexibilidade e estabilidade. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do PEBD. A Figura 4 apresenta a morfologia do PEBD, indicando as ramificações ligadas à cadeia principal do polímero (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; FRIED, 2003). A maior aplicação desse polímero é no setor de embalagens industriais ou agrícolas, sendo empregado na forma de filmes. Outras aplicações como: revestimento de fios e cabos, garrafas térmica, mangueira também são verificadas (MORENO, 2015).

Figura 3 - Estrutura química do monômero e unidade repetitiva do polietileno.



Fonte: (FRIED, 2003).

Tabela 1 - Propriedades do polietileno de baixa densidade.

Propriedade	Norma Técnica	Valor
Cristalinidade (%)		50-70
Temperatura de fusão (°C)		98-120
Temperatura de transição vítrea (°C)		-120
Resistência à tração (MPa)	D-638	4,1-16
Módulo de Young (GPa)	D-638	0,1-0,26
Alongamento na ruptura (%)	D-638	90-800
Resistência ao impacto - Izod com entalhe (Jm ⁻¹)	D-256	Não quebra
Temperatura de deflexão térmica (°C)	D-648	38-49
Densidade (g/cm ³)	D-579	0,92

Fonte: (FRIED, 2003).

Figura 4 - Representação da cadeia polimérica do PEBD.



Fonte: (Adaptado de SEN; RAUT, 2015).

O polipropileno é um polímero termoplástico largamente utilizado na indústria. Por possuir algumas propriedades como alta resistência e rigidez, aliados à baixa densidade e boa processabilidade, esse material teve significativo crescimento principalmente na indústria automobilística. Trata-se de um material semicristalino, com maior ponto de fusão em relação ao PE, baixa densidade e alta resistência química, tendo ainda baixos custos de produção devido, principalmente, à facilidade de obtenção do monômero propeno a partir do gás natural (CAMARGO, 2018; FERMINO, 2015).

O polipropileno é composto pelos mesmos átomos presentes na estrutura do polietileno, com diferença da presença de um grupo metila ligado a átomos de carbono de forma alternada ao longo da cadeia. A presença dos grupos metilas promove enrijecimento da cadeia e do material. A Figura 5 ilustra o monômero propeno e a unidade repetitiva do polipropileno.

Figura 5 - Estrutura química do monômero e da unidade repetitiva do polipropileno.

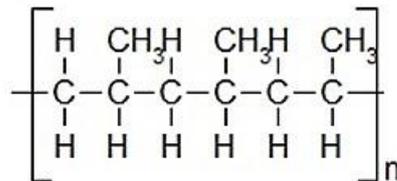


Fonte: (CAMARGO, 2018).

Assim como o polietileno, o polipropileno pode ter algumas variações. Enquanto para o polietileno as variações estão relacionadas à presença de ramificação na estrutura do polímero, para o polipropileno as diferenças de taticidade, devido ao grupo metila ao longo

da cadeia, ditam as propriedades do material. São possíveis três variações: isotática, sindiotática e atática. O tipo mais comum para o polipropileno é o que apresenta isotaticidade, por apresentar melhores propriedades térmicas e mecânicas. A estrutura para o polipropileno isotático está ilustrada na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura para o polipropileno isotático.



Fonte: Adaptado de CAMARGO, 2018.

2.3 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) Norte Americana define reciclagem da seguinte forma:

“coleta, processamento, comercialização e uso dos materiais considerados lixos.”

Enquanto o Ministério de Meio Ambiente (MMA) define o termo como:

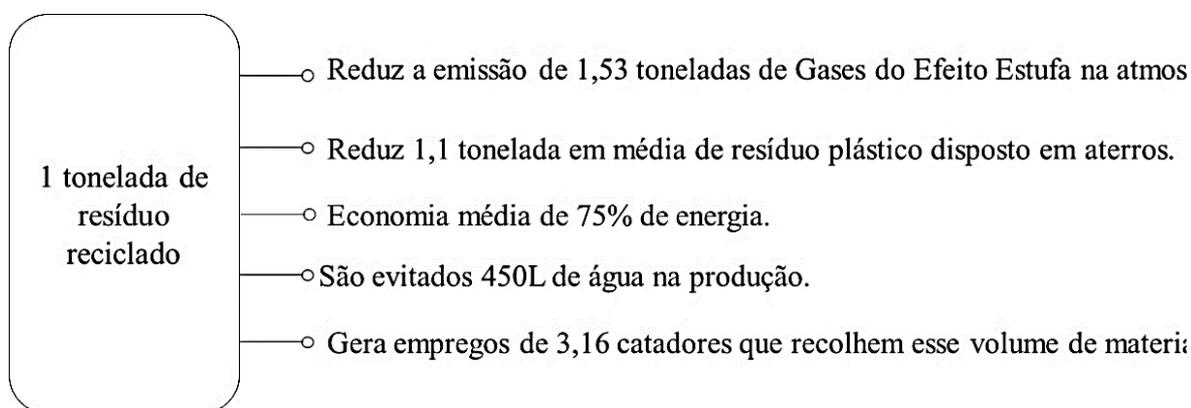
“conjunto de técnicas de reaproveitamento de materiais descartados, reintroduzindo-os no ciclo produtivo”

Trata-se, portanto, do processo de transformação de materiais, com o objetivo de viabilizar e possibilitar a sua recuperação e consequente preservação de recursos naturais. É a alternativa mais vantajosa para o problema da grande disposição dos resíduos sólidos no meio ambiente (MMA, 2012; PIVA; WIEBECK, 2004). Em uma cadeia produtiva ideal, os materiais plásticos após serem utilizados e descartados, são coletados seletivamente, separados por triagem, reciclados, reindustrializados e transformados em novos produtos de interesse, comercializados e novamente consumidos (CAMARGO, 2018).

Embora o processo de reciclagem de materiais plásticos seja de interesse de diversos setores, segundo relatório apresentado pela *World Wide Fund For Nature* (WWF) e publicado pela Folha de São Paulo em 2019, o Brasil recicla menos de 2% de todo o plástico que produz (WATANABE, 2019). Segundo o Sindicato Nacional das Empresas de Limpeza Urbana (Selurb), em consequência dos baixos índices de reciclagem dos materiais plásticos, o Brasil deixa de lucrar cerca de R\$ 5,7 milhões para a economia nacional (BOEHM, 2018).

Considerando o processo de reciclagem de materiais plásticos, os resíduos sólidos utilizados para esse processo podem ter duas origens: industrial (pós-industrial) e doméstica (pós-consumo). Algumas das vantagens obtidas com a recuperação desses materiais estão exemplificadas na Figura 7.

Figura 7 - Benefícios socioambientais da reciclagem de materiais plásticos.



Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2017.

Os materiais poliméricos podem ser direcionados a 4 diferentes tipos de reciclagem, de acordo com a estrutura do material e finalidade do produto. A reciclagem primária é o único processo de reciclagem de materiais pré-consumo, na qual refugos industriais, aparas e materiais defeituosos do processo e sem contaminação, são redirecionados ao processo de conformação, gerando produtos com características equivalentes aos originais.

A reciclagem secundária consiste na reutilização de descartes plásticos como insumos na forma de grânulos. Para esse tipo de reciclagem, os materiais pós-consumo são reintroduzidos no processo de manufatura, gerando produtos com menor exigência de qualidade ou desempenho.

A reciclagem terciária pode ser definida como o processo tecnológico de produção de combustíveis e insumos químicos a partir do processo de despolimerização de resíduos poliméricos. Por fim, a reciclagem quaternária é a utilização do potencial energético dos materiais poliméricos por meio de combustão controlada (SINGH et al., 2017; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

2.3.1 Reciclagem mecânica

O processo de reciclagem mecânica, que abrange as categorias primária e secundária, é o método mais viável quanto ao custo-benefício para obtenção de novos produtos, preservação de matéria prima e sustentabilidade. Embora o método mecânico apresente grandes vantagens, trata-se de um processo que necessita de diferentes etapas, devendo cada uma delas ser minuciosamente realizadas, conforme exemplificado a Figura 8 (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

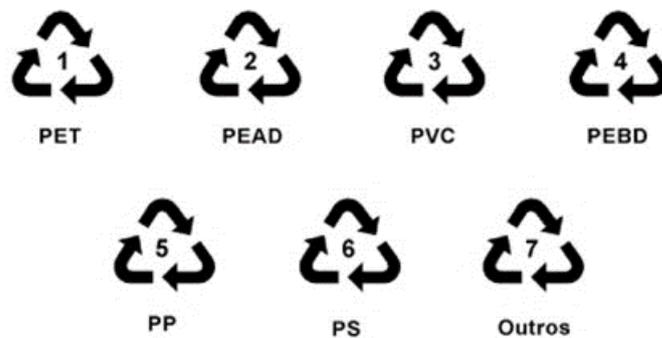
Figura 8 - Etapas do processo de reciclagem mecânica.



Fonte: (ABIPLAST, 2017).

A etapa de separação permite que o polímero seja reprocessado sem a presença de agentes contaminantes, como: papéis, vidros, e até mesmo outros materiais poliméricos. Para que o processo de reciclagem atinja maiores especificações de qualidade dos materiais processados, é imprescindível que a quantidade de impureza seja inferior a 1% em massa. Visando maior facilidade na identificação dos materiais, melhoria e praticidade no processo de separação, convencionou-se a identificação por meio de simbologia, conforme mostrado na Figura 9. Caso a visualização da simbologia esteja prejudicada, podem ser realizadas algumas análises como: testes de solubilidade, chama, entre outros (SPINACÉ; PAOLI, 2005). Em 2017, o Brasil reciclou cerca de 550 mil toneladas de plásticos pós-consumo por meio da reciclagem mecânica (ABIPLAST, 2017).

Figura 9 - Simbologia de identificação para materiais poliméricos.



Fonte: (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

2.3.2 Reciclagem energética

O processo de reciclagem energética é comumente empregado em materiais poliméricos que já tenham sido expostos a vários ciclos de reciclagem primária, secundária ou terciária. Com a depreciação de propriedades durante os ciclos de reciclagem, torna-se inviável reprocessar o material, restando o descarte em aterros. Visando evitar contaminação do solo, esses materiais são direcionados para o processo de recuperação energética por meio de incineração (IGNATYEV; VANDERBEKE; THIELEMANS, 2018; SINGH et al., 2017).

A incineração é o método mais popular para redução de volume dos resíduos plásticos, reduzindo em até 99% do volume inicial. Tal processo é largamente direcionado também para polímeros altamente contaminados, visto que alguns elementos tóxicos podem ser decompostos termicamente durante o processo de incineração. Trata-se do método mais

utilizado para reciclagem de resíduos plásticos hospitalares ou de embalagens que acondicionam materiais perigosos (IGNATYEV; VANDERBEKE; THIELEMANS, 2018).

Sabendo que os polímeros são derivados do petróleo, torna-se inevitável pressupor que esses materiais, quando incinerados, possam ser indiretamente aproveitados por meio da energia liberada, uma vez que apresentam valores caloríficos relativamente altos. Estima-se que o valor calorífico de 1 kg de resíduo polimérico seja equivalente a 1L de óleo combustível (IGNATYEV; VANDERBEKE; THIELEMANS, 2018; SINGH et al., 2017).

2.3.3 Reciclagem química

O processo de despolimerização a partir da reciclagem química pode ocorrer por meio de alguns mecanismos, como: solvólise, processos térmicos e processos térmicos/catalíticos. De maneira geral, o processo de solvólise é direcionado para polímeros de condensação. As reações podem ser realizadas em excesso de água, além da presença de catalisador (hidrólise), excesso de metanol (alcoolise) ou excesso de glicol (glicose), produzindo uma reação de transesterificação (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Para poliolefinas, as reações de reciclagem química comumente utilizadas baseiam-se em métodos de pirólise com a presença, ou não, de catalisadores (SINGH et al., 2017).

2.4 PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS

A pirólise é a técnica mais comumente utilizada no processo de reciclagem química de polímeros de adição. Trata-se do aquecimento de um material a uma dada temperatura e taxa de aquecimento, em atmosfera inerte, até a cisão da cadeia polimérica em moléculas menores ou oligômeros. (OLIVEIRA, 2016; PANDA; SINGH; MISHRA, 2009). O processo é tido como economicamente e ambientalmente aceito por alguns pesquisadores e costuma ocorrer nas faixas de temperatura entre 500 e 800°C, gerando três frações: sólida, líquida e gasosa (KAHLOW, 2007).

A fração sólida obtida é basicamente formada por carbono, e corresponde ao processo de desidrogenação total das cadeias do polímero. Trata-se, portanto, da degradação máxima que o material pode receber termicamente (FÉREZ, 2007). As frações gasosas obtidas

durante o processo de pirólise correspondem a hidrocarbonetos de baixas massas molares e elevadas capacidades caloríficas, podendo ser utilizados como combustível até mesmo para o próprio processo de pirólise, ou como matéria prima para novos compostos (FÉREZ, 2007; KAHLOW, 2007).

Os vapores gerados que possuem maior massa molar condensam, originando as frações líquidas do processo. Tratam-se de hidrocarbonetos de cadeias médias que podem ser utilizados para o processo de craqueamento, visando obtenção de novos produtos. A fração líquida é a que apresenta maior gama de produtos gerados. São frequentemente necessários processos de refino fracionado para estreitar a faixa molar desses compostos. A Tabela 2 apresenta comparações de propriedades entre combustível convencional (gasolina) e os combustíveis gerados a partir do processo de pirólise de resíduos plásticos (ZADGAONKAR, 2016). Foi verificado que os combustíveis obtidos a partir de resíduos poliméricos, assemelham-se com as propriedades da gasolina, sendo ainda observado que os custos de obtenção do combustível não-convencional é relativamente menor (OLIVEIRA, 2016).

Tabela 2 - Comparação de propriedades entre combustível obtido por meio de resíduos poliméricos e a gasolina comercial.

Propriedades	Gasolina Comercial	Combustível obtido de resíduos plásticos
Cor, visual	Laranja	Amarelo pálido
Densidade específica a 28 (°C)	0,7423	0,7254
Densidade específica a 15 (°C)	0,7528	0,7365
Poder calorífico superior (kcal kg-1)	11210	11262
Poder calorífico inferior (kcal kg-1)	10460	10498
Grau API	56,46	60,65
Teor de enxofre (% massa)	0,1	< 0,002
Ponto de fulgor (Abel) (°C)	23	22
Ponto de fluidez (°C)	< -20	< -20
Ponto de névoa (°C)	< -20	< -20

Fonte: (ZADGAONKAR, 2016).

A pirólise térmica é um processo endotérmico, que necessita de grande quantidade de energia devido ao emprego de elevadas temperaturas no tratamento de compostos que apresentam baixa condutividade térmica. A técnica apresenta ainda grandes dificuldades relacionadas às frações que podem ser obtidas, pois essas dependem de variáveis inerentes ao processo. Catalisadores podem ser usados nos processos de pirólise para diminuição do gradiente de temperatura necessário e padronização das frações obtidas no processo, estreitando as faixas molares dos produtos gerados (PANDA; SINGH; MISHRA, 2009).

2.4.1 Pirólise catalítica

Tendo como principal objetivo o controle e estreitamento da distribuição de massas molares dos compostos obtidos a partir da pirólise, a adição de catalisadores durante o processo térmico tem sido objeto de estudo. Mediante ao emprego desses materiais catalíticos, torna-se possível o aumento da taxa de conversão dos compostos gerados, propiciando diminuição dos patamares de temperatura utilizados, além da diminuição do tempo de residência do processo. (ALMEIDA; MARQUES, 2016; KAHLOW, 2007; PANDA; SINGH; MISHRA, 2009; XU et al., 2009).

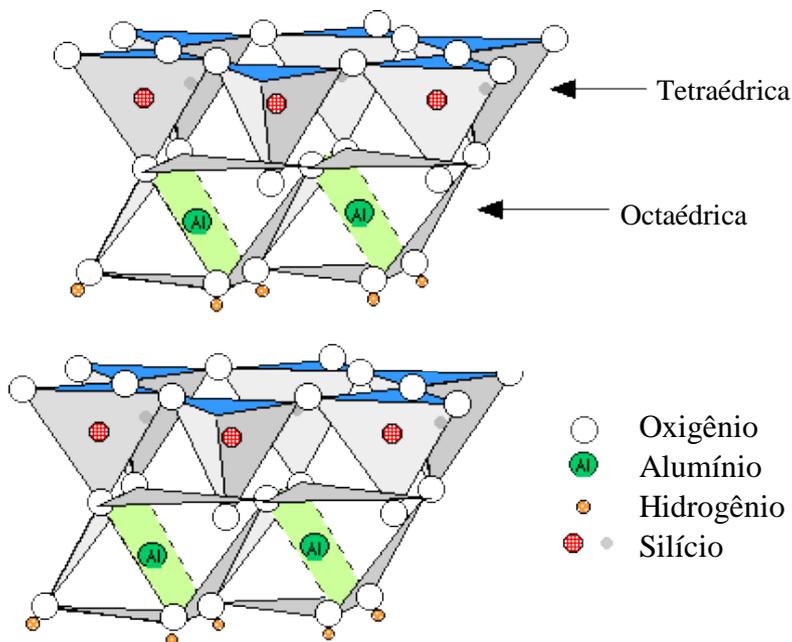
Sistemas de catálise homogênea e heterogênea têm sido empregados para decomposição de materiais poliméricos. Sistemas heterogêneos são frequentemente requeridos devido às facilidades de separação e recuperação dos materiais catalíticos. Os catalisadores atuam por meio de seus centros ácidos, favorecendo as quebras de ligações carbono-carbono em mecanismos de transferência de hidrogênio. Os estudos realizados atribuem comportamentos notáveis aos materiais cristalinos zeolíticos (FÉREZ, 2007), sendo observada em outros estudos uma pequena variedade de materiais como: argilas montmorilonita (FECCHIO et al., 2016), bentonita de cálcio (PANDA, 2018), argilas esmectitas (XU et al., 2009), saponitas (MANOS et al., 2001), entre outros. O uso de zeólitas tem sido eficaz quanto a seletividade dos materiais gerados a partir do processo de decomposição térmica (COELHO et al., 2012; MANOS et al., 2001), verificando-se também alta conversão de produtos gasosos em baixas temperaturas (PANDA; SINGH; MISHRA, 2009).

2.5 ARGILAS

As argilas podem ser definidas como minerais formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, de fina granulometria e que apresentam plasticidade quando umedecidas. Tratam-se de materiais naturais constituídos de estruturas cristalinas menores denominadas argilominerais. Esses materiais estão dispostos abundantemente na crosta terrestre, podendo apresentar algumas “contaminações” de natureza orgânica ou até mesmo cerâmica como: partículas de quartzo, pirita, e outros minerais (ALVES, 2008; MELLO et al., 2011; RODRIGUES; SILVA; SILVA, 2004).

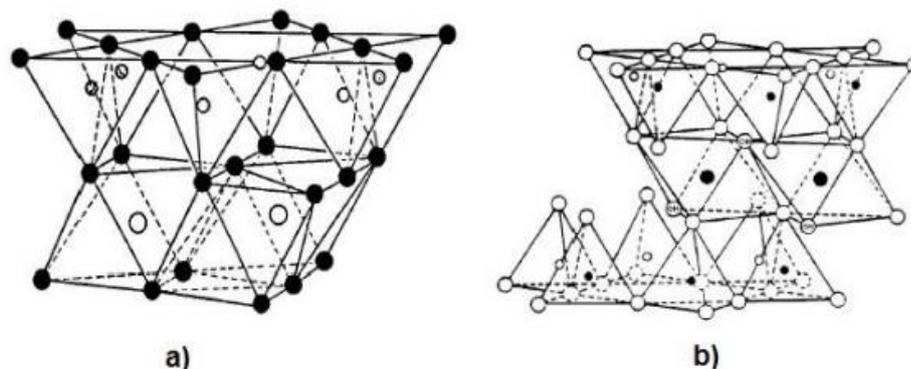
Os argilominerais, constituintes das argilas, são formados por folhas tetraédricas e octaédricas. As folhas tetraédricas são compostas por um átomo de silício no centro do tetraedro, com 4 átomos de oxigênio ocupando os vértices. As folhas octaédricas por sua vez, são constituídas por um átomo de alumínio, magnésio ou ferro no centro, enquanto 6 átomos de oxigênio (ou grupo hidroxilas) ocupam os vértices do octaedro. A Figura 10 ilustra as células unitárias para as folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais, respectivamente.

Figura 10 - Estrutura das folhas a) tetraédricas e b) octaédricas dos silicatos lamelares.



Os argilominerais podem ser divididos em dois tipos: os silicatos de estrutura lamelar e de estrutura fibrosa (ALVES, 2008). Os silicatos lamelares podem ainda ser subdivididos em 2 grupos baseados na disposição estrutural das folhas tetraédricas e octaédricas que compõem o argilomineral como os lamelares 1:1 e lamelares 2:1. Nos argilominerais lamelares 1:1, verifica-se a superposição de uma folha tetraédrica sobre a folha octaédrica, enquanto nos argilominerais lamelares 2:1, uma folha octaédrica central encontra-se entre duas folhas tetraédricas. Para os dois grupos de silicatos, os átomos que compõem as células unitárias são ligados entre si por ligações covalentes, enquanto as ligações envolvidas entre as camadas tetraédricas e octaédricas são de natureza do tipo Van der Waals (BALDUINO, 2016), permitindo o espaçamento dessas camadas por meio de processos físico-químicos conhecidos como organofilização (BETTIO; PESSAN, 2012). A Figura 11 ilustra a representação tridimensional das folhas tetraédricas octaédricas.

Figura 11 – Estrutura dos silicatos a) 1:1 e b) 2:1.



Fonte: (BALDUINO, 2016).

O processo de esfoliação ou organofilização das argilas, aumenta a área superficial desses materiais transformando-as em nanocargas para serem incorporadas em outros materiais. A incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas é objeto de estudo há algum tempo, visando a melhora de propriedades na barreira a gases (COELHO, 2013) ou ainda capacidade antichama (OLIVEIRA et al., 2017) para filmes de polietileno. Alguns estudos realizados verificaram a alteração de propriedades quando argilas montmorilonitas são incorporadas em blendas PE/PET (SANTOS et al., 2016), entre outros.

A atividade catalítica das argilas em processos térmicos para poliolefinas é reportada em alguns estudos (BEZERRA, 2014; MENDONÇA, 2013; MOTA, 2013). Todos os

trabalhos encontrados, no entanto, fazem uso da argila quimicamente modificada por meio do processo de esfoliação. Não foram encontrados relatos de estudos da atividade catalítica em processos térmicos de argilas *in natura*, embora saiba-se que tais argilas quando naturalmente encontradas catalisam o processo de formação do petróleo (MELLO et al., 2011). As argilas utilizadas nesse projeto são do tipo montmorilonita, formadas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha octaédrica central de alumina. As argilas montmorilonitas possuem fórmula molecular geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$.

3 OBJETIVOS

Desenvolver um estudo sobre o efeito catalítico de argilas de baixo custo na modificação química de resíduos poliméricos pós-consumo de polietileno, quando submetidos ao tratamento térmico em reator sob condições de atmosfera inerte. Avaliar o potencial dessas argilas na compatibilização de blendas PE/PP, visando simulação dos resíduos de polietileno que possam estar contaminados com outros materiais poliméricos, sendo considerados de baixo interesse de reciclagem por processos mecânicos.

3.1 Objetivos Específicos

- Caracterização das argilas por DRX;
- Separação mecânica de resíduos polímeros pós-consumo de PEBD na forma de filmes;
- Lavagem, secagem e aglutinação dos filmes poliméricos;
- Processamento de compósitos de PEBD e argilas montmorilonitas na proporção de 95 e 5% em massa, respectivamente;
- Tratamento térmico, em ambiente estacionário e atmosfera inerte, dos compósitos produzidos;
- Caracterização por análises térmicas, reológicas, mecânicas e espectroscópicas;
- Processamento de blendas poliméricas compostas por PEBD pós-industrial e PP virgem com proporção de PP de 5 e 30%;
- Incorporação de argilas montmorilonitas nas blendas processadas;
- Tratamento térmico das blendas incorporadas em ambiente estacionário sob atmosfera inerte;
- Caracterização por análises térmicas, reológicas, mecânicas e espectroscópicas;

4 JUSTIFICATIVAS

O polietileno nas suas três formas principais o de alta densidade (PEAD), o linear de baixa densidade (PELDB) e o de baixa densidade (PEDB), representa cerca de 35% do consumo de termoplásticos no Brasil, com índices de consumo similar mundialmente. Algumas de suas propriedades como fácil processamento, boas propriedades e baixo custo justificam tal consumo. Por outro lado, a reciclagem desse material é pouco atraente devido aos custos de processamento que incluem as etapas de coleta, separação, lavagem, moagem ou aglutinação e processamento termomecânico, tornando-se pouco competitivo em relação ao próprio polímero virgem, que é um “*commodity*” barato apresentando, naturalmente, desempenho de propriedades superior ao do reciclado.

A modificação química dos resíduos de misturas de polímeros, que não apresentam viabilidade financeira para a reciclagem mecânica, por meio de tratamento térmico em presença de catalisadores de baixo custo pode levar à produção de novos materiais e compatibilizar misturas poliméricas, reduzindo custos relacionados à separação do material e viabilizando a reciclagem de materiais poliméricos multicomponentes, tais como filmes multicamadas. Portanto, o desenvolvimento de técnicas de reciclagem combinando métodos químicos e mecânicos de baixo custo pode incentivar o avanço dessa categoria de reciclagem, sobretudo de materiais poliméricos inviáveis de serem reciclados por métodos mecânicos.

Vale ressaltar ainda que a reciclagem de polímeros apresenta um aspecto diretamente relacionado com a preservação ambiental, redução de poluentes e desenvolvimento da economia sustentável.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Os resíduos de PEBD, na forma de filmes plásticos, foram obtidos por meio de doação da Cooperativa de Catadores de Lorena – COCAL, enquanto que as argilas, na forma de pó e sem tratamento químico ou presença de aditivos, foram obtidas por doação de dois fornecedores distintos. Para a segunda etapa do projeto foi utilizado PEBD pós-industrial, doado na forma de pellets, pela Fazenda Esperança. O homopolímero polipropileno utilizado para composição das blendas foi doado pela Tecnoval Laminados Plásticos LTDA. No Quadro 1 encontra-se a descrição e identificação destes materiais.

Quadro 1 - Descrição dos materiais.

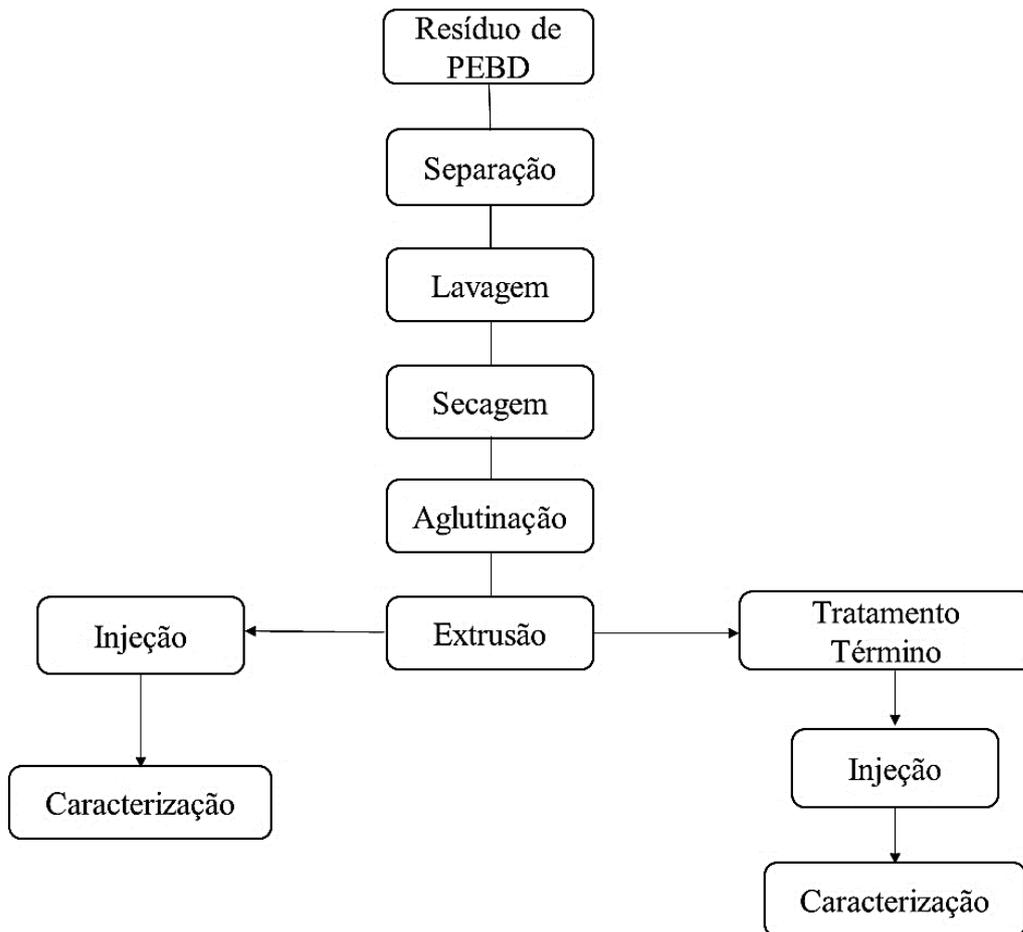
MATERIAL	FABRICANTE/CARACTERÍSTICAS
Resíduo de Polietileno (PEBD)	COCAL/ Polietileno de baixa densidade/filme pós-consumo
Polietileno reciclado (PEBD)	Fazenda Esperança/ polietileno de baixa densidade pós-industrial/peletizado.
Polipropileno (PP)	TECNOVAL Homopolímero
Argila Verde	BRASILMINAS silicato de alumínio %SiO ₂ : 49,1% % Na ₂ O: 0,10%
Bentonita Polenita Perez 100 (Perez)	SCHUMACHER Branca natural sem aditivos % Na ₂ O: 3,33%
Bentonita Branca Polenita (Polenita)	SCHUMACHER Branca natural sem aditivos % Na ₂ O: 3,26%
Bentonita Natural NA-35 (Bentonita)	SCHUMACHER Sódica natural sem aditivos % Na ₂ O: 3,0%
Bentonita Natural Gelmax 400 (Gelmax)	SCHUMACHER Branca natural sem aditivos % Na ₂ O: 2,8%

Fonte: própria da autora.

5.2 MÉTODOS

A Figura 12 descreve, em forma de fluxograma, as etapas do desenvolvimento experimental para processamento de compósitos de PEBD pós-consumo e as argilas.

Figura 12 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento experimental para obtenção de compósitos PEBD/Argila.



Fonte: própria da autora.

5.2.1 Difração De Raio X

As argilas foram caracterizadas utilizando um difratômetro RigakuMiniflex II, instalado na Faculdade de Tecnologia São Paulo (FATEC – SP), aplicando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, tensão de 30kV e corrente de 15mA. As leituras foram realizadas com variação de ângulo de 3 - 90° com passo de 0,05. As análises foram realizadas com auxílio do software *X'PertHighScore* versão 2.1.

A distância basal é determinada a partir do primeiro pico incidente antes dos $10^\circ 2\Theta$. As distâncias basais foram calculadas utilizando a Lei de Bragg, $d = n\lambda / (2\sin\Theta)$, sendo d a distância entre as camadas interlamelares da argila, n um número inteiro e positivo (1), λ o comprimento de onda do raio X ($\text{CuK}\alpha = 0,1541 \text{ nm}$) e Θ o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (SANTOS; SILVA, 2012; ZHIRONG; AZHAR; ZHANXUE, 2011).

5.2.2 Processamento dos Filmes de PEBD

Os rejeitos de PEBD, na forma de filmes plásticos doados pela COCAL, foram previamente tratados para posterior incorporação das argilas por processamento termomecânico. Foram realizadas operações de separação dos filmes poliméricos, lavagem, secagem, aglutinação e extrusão.

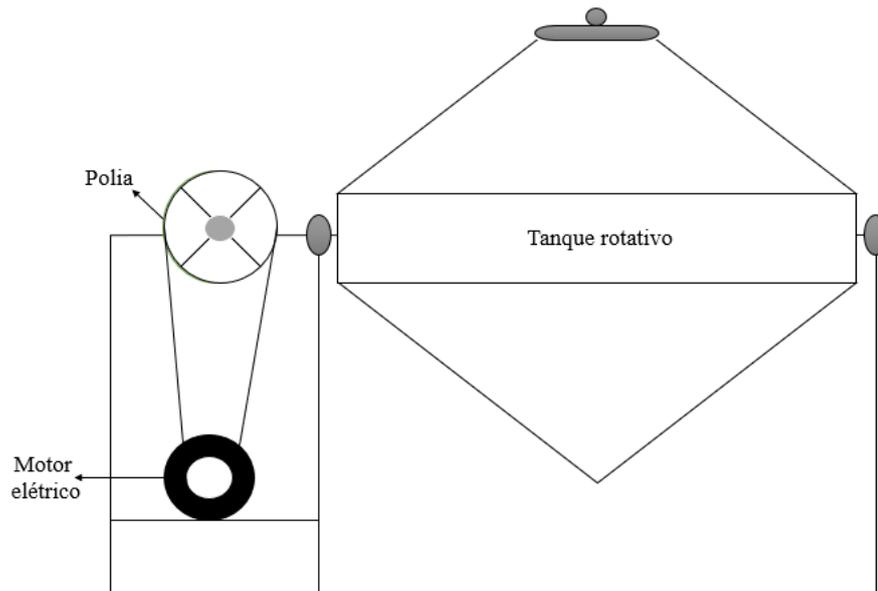
5.2.2.1 Separação dos polímeros

Os rejeitos de PEBD foram separados manualmente, de modo a segregar os filmes com maior presença de contaminantes dos mais limpos. Para separação dos filmes foi utilizado critério visual a partir da quantidade de contaminações macroscópicas.

5.2.2.2 Lavagem

O processo de lavagem dos materiais foi conduzido em tanque rotativo de inox (DEMAR-EEL-USP) com capacidade de 250L (Figura 13). Foram adicionados 150L de água posteriormente aquecida, utilizando-se resistência blindada de 5000 W, até 60°C . O tempo de processo para os materiais classificados com menor grau de contaminação teve duração de 3 minutos, enquanto o tempo de processo para os materiais com maior grau de contaminação foi de 5 minutos.

Figura 13 - Ilustração do tanque rotativo para o processo de lavagem dos filmes pós-consumo de PEBD.



Fonte: própria da autora.

5.2.2.3 Secagem

Após o processo de lavagem, os materiais foram expostos a secagem ao sol em ambiente externo por 7 dias.

5.2.2.4 Aglutinação

Foi utilizado aglutinador da marca KIE, modelo Ak45 (DEMAR-EEL-USP), com capacidade de 20 CV e velocidade de 1700 rpm e compartimento de alimentação de 1,5 metros de altura. Os materiais lavados e secos foram inseridos até a metade do compartimento de alimentação. Após aquecimento, adicionou-se cerca de 100 mL de água para o processo final da aglutinação.

5.2.2.5 Secagem

O material aglutinado foi novamente seco ao sol em ambiente externo por 7 dias. Após esse período, a secagem foi realizada em uma estufa microprocessada com circulação forçada de ar, da marca Quimis, modelo Q314M242 (DEMAR-EEL-USP), 220V, 1750 W de potência, com temperatura fixada em 60 °C por 24 horas.

5.2.2.6 Extrusão

O polímero aglutinado foi utilizado para processar composições incorporadas com as argilas, respeitando a proporção mássica de 95% de PEBD pós-consumo e 5% de argila. Esta proporção foi definida com base em trabalhos anteriormente desenvolvidos no mesmo grupo de pesquisa. As aferições mássicas foram realizadas utilizando-se balança semi-analítica da marca Quimis, modelo BG4000 (DEMAR EEL-USP) e as pré-misturas foram realizadas em um recipiente plástico de 1 litro.

O processo de extrusão das misturas PEBD e argilas foi realizado em extrusora monorosca IMACON piloto (DEMAR EEL-USP), com perfil de temperatura indicado na Tabela 3, utilizando-se rotação de 40 rpm. Após saída do perfil de extrusão, os materiais foram direcionados a resfriamento em água em temperatura ambiente e granulados em equipamento acoplado à extrusora.

Tabela 3 - Parâmetros de aquecimento utilizados no processo de extrusão.

Zonas de aquecimento	Temperatura
Zona 1	110°C
Zona 2	160°C
Zona 3	160°C
Zona 4	180°C

Fonte: própria da autora.

Após a mistura do PEBD com argilas, os materiais foram identificados conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação dos materiais processados.

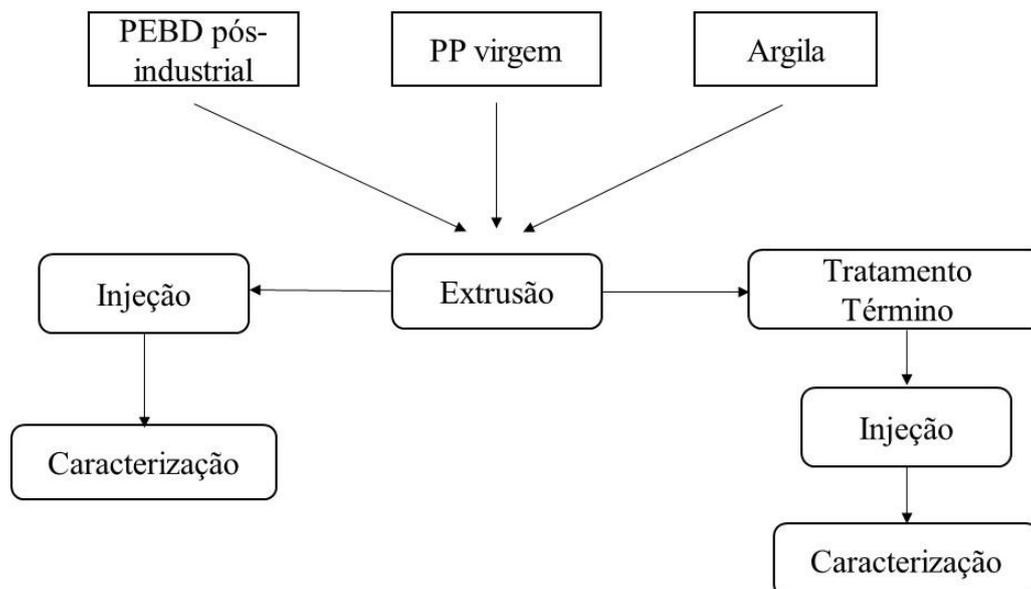
Composição	Identificação
PEBD + Argila Verde	PE/ArgilaVerde
PEBD + Bentonita Natural NA-35	PE/Bentonita
PEBD + Bentonita Natural Gelmax	PE/Gelmax
PEBD + Bentonita Polenita Perez 100	PE/Perez
PEBD + Bentonita Branca Polenita	PE/Polenita

Fonte: própria da autora.

5.2.3. Processamento das Blendas PEBP/PP

A Figura 14 descreve, em forma de fluxograma as etapas do desenvolvimento experimental para a obtenção de blendas PE/PP incorporadas com argilas.

Figura 14 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento experimental para obtenção de blendas PE/PP/Argila.



Fonte: própria da autora.

Na segunda etapa da pesquisa, utilizou-se o resíduo de PEBD pós-industrial para preparar blendas com PP e 3 diferentes argilas, escolhidas com base em suas atividades catalíticas verificadas na etapa anterior do trabalho. Nessa etapa, manteve-se a proporção mássica de argila fixa em 5%, tendo com variações de proporção mássica de PP de 5 e 30%. A Tabela 5 indica as composições processadas e suas respectivas identificações usadas ao longo desse trabalho.

Tabela 5 - Identificação das composições das blendas PEBD/PP com argilas.

Composição	Identificação
PEBD Pós-Industrial	PEBD
PEBD pós-industrial + 5% Polipropileno	PE-5PP
PEBD pós-industrial + 30% Polipropileno	PE-30PP
PEBD pós-industrial + 5% PP + 5% Bentonita Natural Gelmax	PE-5PP-Gelmax
PEBD pós-industrial + 30% PP + 5% Bentonita Natural Gelmax	PE-30PP-Gelmax
PEBD pós-industrial + 5% PP + 5% Bentonita Polenita Perez 100	PE-5PP-Perez
PEBD pós-industrial + 30% PP + 5% Bentonita Polenita Perez 100	PE-30PP-Perez
PEBD pós-industrial + 5% PP + 5% Bentonita Branca Polenita	PE-5PP-Polenita
PEBD Pós-Industrial + 30% PP + 5% Bentonita Branca Polenita	PE-30PP-Polenita

Fonte: própria da autora.

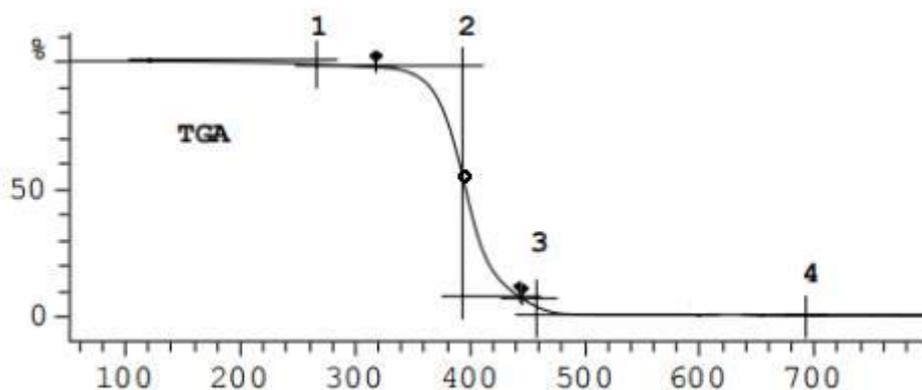
5.2.3.1 Extrusão

A extrusão das blendas PEBD/PP foi realizada nas mesmas condições previamente descritas para a etapa 1 (item 5.2.2.6).

5.2.4 Tratamento Térmico

A partir dos resultados obtidos nos perfis termogravimétricos, foram inicialmente estipulados três patamares de temperatura correspondentes ao processo de decomposição inicial (1), intermediária (2), correspondente a 50% de perda de massa, e final (3). A Figura 15 apresenta de forma genérica os patamares (1, 2 e 3) utilizados em função do começo, meio e final da curva de decomposição. Sendo assim, o gráfico genérico apresentado não representa os patamares de temperatura utilizados no decorrer deste trabalho.

Figura 15 - Curva TGA típica.



Fonte: Adaptado de Widmann, 2001.

O tratamento térmico dos materiais foi realizado em forno da marca FORTELAB, modelo 0342017 (DEMAR EEL-USP), com tensão de 220V e potência de 9000 W em atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras foram mantidas com mesmo patamar de temperatura nas 3 zonas de aquecimento do forno reator. O tempo de rampa para cada processo térmico foi de 20 min, com tempo de patamar de 10 min. A Tabela 6 exibe os valores de temperatura para as composições de PEBD pós-consumo e argilas. Após essa etapa, todas as composições processadas com misturas de PEBD, PP e argilas tiveram patamar de tratamento térmico fixado em 415°C.

Tabela 6 - Temperaturas utilizadas no tratamento térmico dos materiais.

Composição	Temperatura
PEBD	390/415/470°C
PEBD/Argila verde	390/415/470°C
PEBD/Bentonita	415°C
PEBD/Polenita	415°C
PEBD/Perez	415°C
PEBD/Gelmax	415°C

Fonte: própria da autora.

5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em equipamento marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Júpiter (DEMAR EEL-USP). Foram analisadas amostras com aferições mássicas entre 12 e 15 mg, com aquecimento de 30 até 900 °C. Taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando N₂ como gás de purga e protetivo.

5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em equipamento NETZSCH STA 449F3-Júpiter (DEMAR EEL-USP). Para execução das análises, foram aplicados 7 gradientes de temperatura, conforme explicito a seguir:

- 1 – Resfriamento até -150 °C, em presença de nitrogênio líquido;
- 2- Aquecimento até 40 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min;
- 3- Aquecimento até 300 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min;
- 4- Isoterma, durante 10 minutos;
- 5- Resfriamento até -150 °C, com taxa de resfriamento de 20 °C/min;
- 6- Aquecimento até 40 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min;
- 7- Aquecimento até 300 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Para a execução dessa análise foram utilizados materiais moídos não-injetados. As amostras utilizadas possuíam aferições mássicas variando entre 10 e 20 mg. As amostras foram hermeticamente encapsuladas em cadinhos de alumínio. Foram utilizados gás hélio como purga, e nitrogênio como protetivo, com fluxo de gás em 70 mL/min para ambos os gases.

O grau de cristalinidade dos materiais analisados foi determinado a partir da equação 1.

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{amostra}}}{\Delta H^{\circ}_{100\% \text{ cristalino}}} * 100 \quad (1)$$

Onde: $\Delta H^{\circ}_{\text{amostra}}$ = entalpia de fusão da composição analisada;

$\Delta H^{\circ}_{100\% \text{ cristalino}}$ = entalpia de fusão para o polímero hipoteticamente 100% cristalino.

Sendo $\Delta H^{\circ} = 293 \text{ J/g}$ e $\Delta H^{\circ} = 207 \text{ J/g}$ (TN048) para o polietileno e polipropileno, respectivamente.

5.2.7 Índice de Fluidez

As análises de índice de fluidez foram realizadas utilizando plastômetro de marca CEAST, modelo 7021000 (DEMAR EEL-USP). Utilizou-se temperatura do interior da célula de 190°C, com carga sobre pistão de 2,16kg conforme norma ASTM D-1238.

Para a execução do ensaio foram utilizados materiais moídos não-injetados previamente secos em estufa por 24 horas a 60°C.

O resultado do índice de fluidez foi obtido a partir da média aritmética de 10 filamentos cortados em variados períodos.

5.2.8 Ensaio de Tração

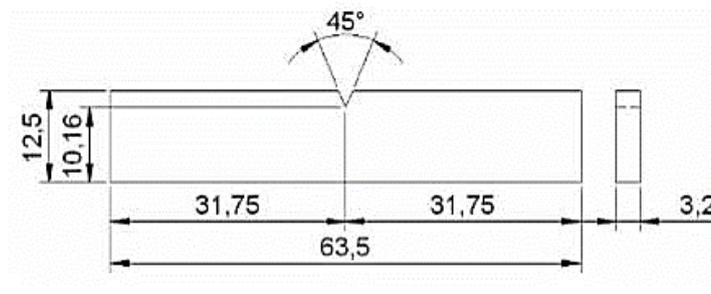
Para confecção dos corpos de prova para análises de tração e resistência ao impacto, as amostras foram moldadas por injeção. As amostras não tratadas termicamente foram injetadas logo após o processo de extrusão. As amostras tratadas termicamente foram injetadas após o tratamento térmico, secagem e moagem desses materiais. Para injetar os corpos de prova utilizou-se uma injetora da marca SPAZIO, DW-130 (DEMAR EEL-USP), instalada no Laboratório de Reciclagem e Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL/USP). Empregou-se o perfil de temperatura de 150, 170, 190 e 200 °C da alimentação até o bico.

Os materiais processados foram analisados em equipamento de tração disponível no DEMAR-EEL/USP, modelo EMIC DL3000, com velocidade de deslocamento das garras de 100 mm/min, célula de carga de 5 kN, tendo como valor de comprimento dos corpos de prova de 96 mm. Para cada composição foram analisados no mínimo 6 corpos de prova, conforme estabelecido pela norma ASTM D638.

5.2.9 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto foram realizados utilizando o método Izod, em um equipamento XJU-22 Beam Impact Tester (DEMAR-EEL-USP). O teste foi realizado em temperatura ambiente, utilizando martelo de 2,75 J, com corpos de prova entalhados atendendo as exigências da norma ASTM 256-04. Foram ensaiados 10 corpos de prova entalhados para cada uma das composições, tendo como resultado a média aritmética entre os 10 corpos. A Figura 16 apresenta as dimensões dos corpos de prova, bem como o ângulo de entalhe dos corpos de prova.

Figura 16 - Dimensões dos corpos de prova de resistência ao impacto.



Fonte: ASTM, 2004.

5.2.10 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais processados foram obtidos em um espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo IRP PRESTIGE-21 (DEMAR EEL-USP). As análises foram realizadas pelo método de transmissão, com intervalos de 500 – 4500 cm^{-1} , com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

5.2.11 Análise Termo-Dinâmico-Mecânico (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram realizados em equipamento da marca NETZSCH, modelo DTMA 242 E Artemis (DEMAR EEL-USP) nas condições descritas na Tabela 7. As amostras utilizadas para esse ensaio são provenientes de corpos de prova injetados para análises de resistência ao impacto. Os corpos de prova foram usinados para produzir barras com dimensões de 10,0 x 3,2 x 50,0 mm.

Tabela 7. Variáveis utilizadas para análises de DMTA.

Parâmetro	Valor
Amplitude	10 μm
Frequência	1 Hz
Força estática	4kN
Força dinâmica	4kN
Faixa de temperatura	-150 até 190 °C
Taxa de aquecimento	2 °C/min

Fonte: própria da autora.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os materiais produzidos a partir das incorporações das argilas no PEBD pós-consumo, visando verificar o potencial catalítico de cada argila. Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos das blendas PEBD/PP contendo as argilas com melhor ação catalítica.

A temperatura utilizada em cada tratamento térmico é utilizada na identificação do material. Por exemplo, a amostra PEBD/Bentonita após tratamento térmico a 415 °C é identificada como PEBD/Bentonita415. A mesma lógica se aplica as blendas processadas. Por exemplo, a amostra PE/5PP/Gelmax após tratamento térmico a 415°C é identificada como PE/5PP/Gelmax415 e assim sucessivamente.

6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva utilizada para estudo dos retículos cristalinos dos materiais. Tal estudo é possível devido a interação entre os raios incididos e o espaçamento dos átomos presentes no retículo, originando o fenômeno conhecido como difração. A partir das interferências construtivas e destrutivas do fenômeno de difração é possível obter informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais.

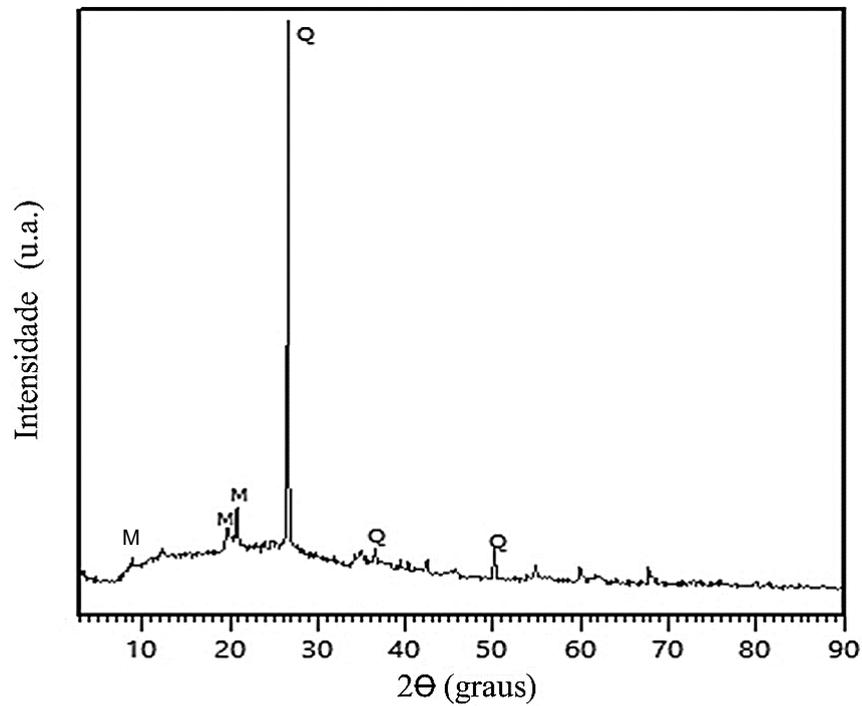
A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterização das argilas utilizadas no trabalho, com intuito de verificar os picos correspondentes a formação dos argilominerais presente nas argilas, bem como o espaçamento basal a partir das mudanças de intensidade em relação ao ângulo 2θ . (SANTOS; SILVA, 2012; ZHIRONG; UDDIN; ZHANXUE, 2011). A Tabela 8 apresenta os ângulos e distâncias basais das argilas. As Figuras 17 a 21 apresentam os difratogramas obtidos para as argilas Verde, Bentonita, Gelmax, Perez e Polenita, respectivamente.

Tabela 8 - Distância basal interplanar das argilas.

Argila	Ângulo (2θ)	Distância basal interplanar (\AA)
Verde	8,84	9,99
Bentonita	6,62	13,34
Gelmax	5,78	15,29
Perez	5,77	15,3
Polenita	6,03	14,65

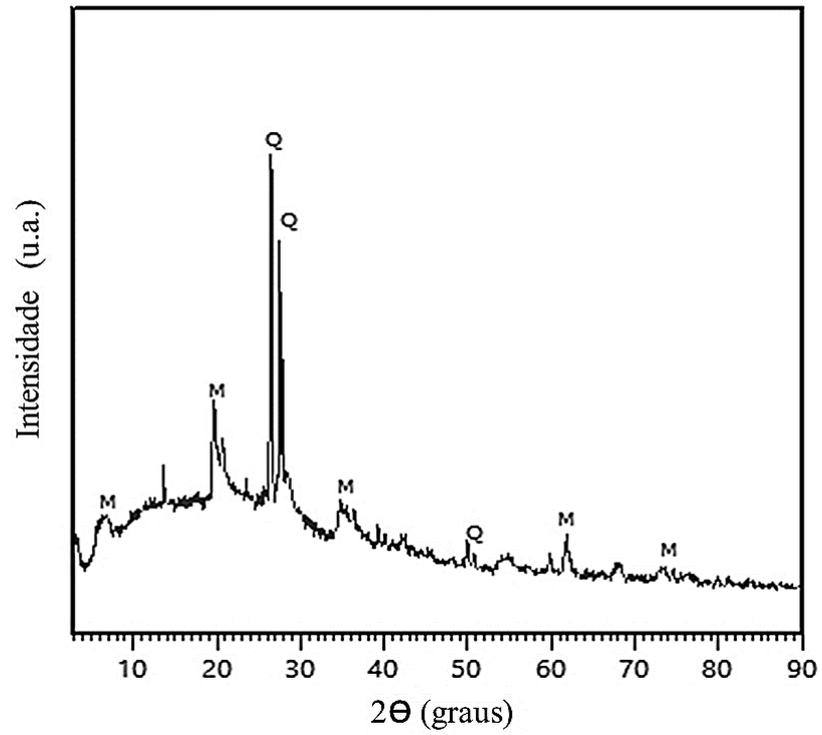
Fonte: própria da autora.

Figura 17 - Difratoograma da argila Verde.



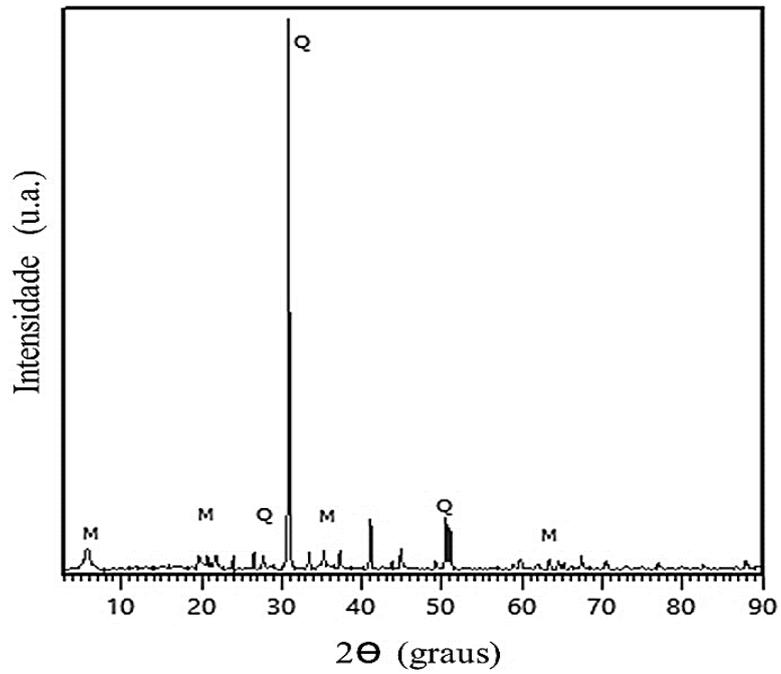
Fonte: própria da autora.

Figura 18 - Difratoograma da argila Bentonita.



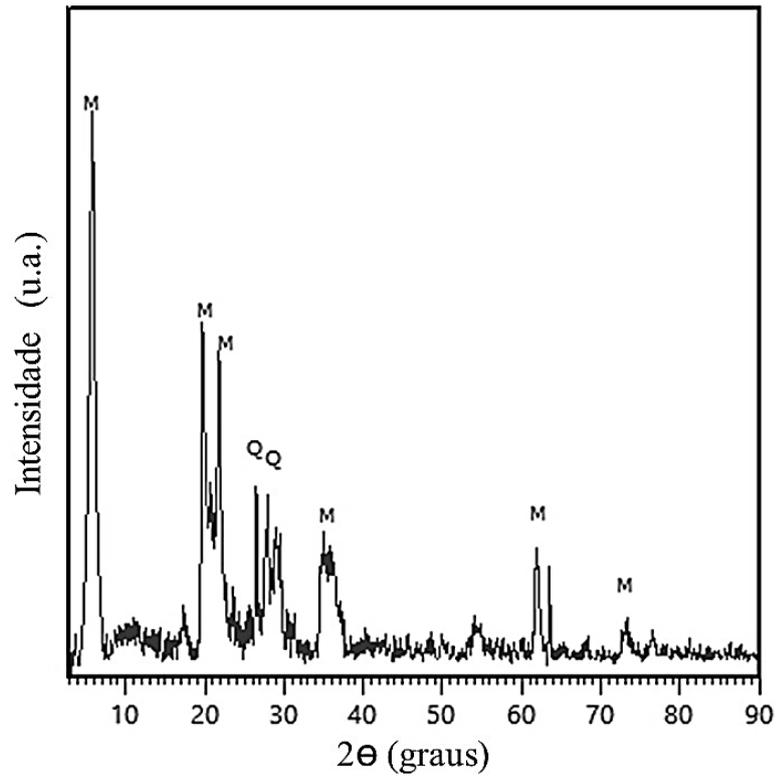
Fonte: própria da autora.

Figura 19 - Difratoograma da argila Gelmax.



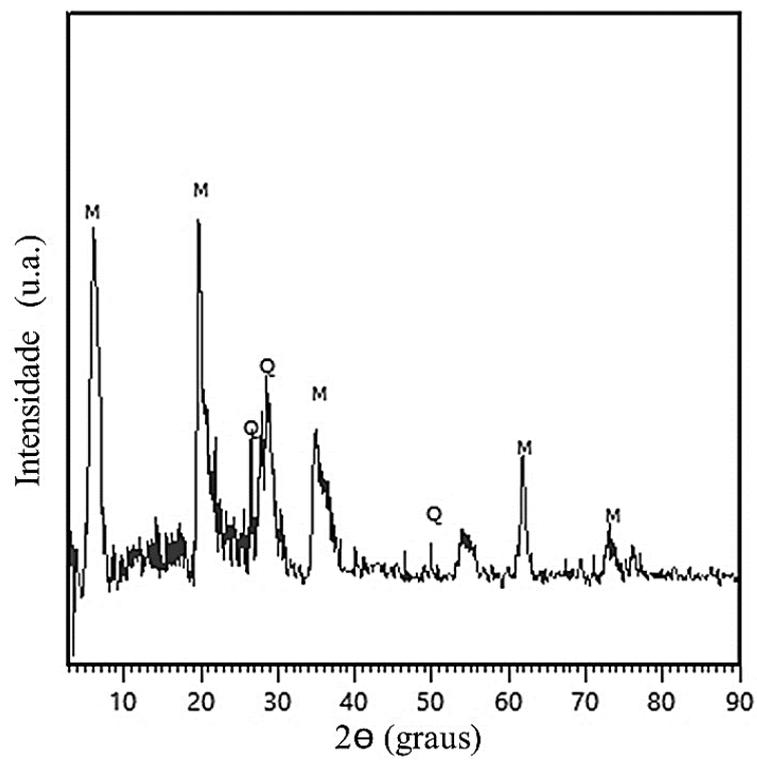
Fonte: própria da autora.

Figura 20 - Difratoograma da argila Perez.



Fonte: própria da autora.

Figura 21 - Difratoograma da argila Polenita.



Fonte: própria da autora.

Os picos correspondentes aos espaçamentos basais no caso das argilas Verde, Bentonita e Gelmax indicam que o retículo se caracteriza por uma estrutura bem definida. De acordo com a literatura (ZHIRONG; UDDIN; ZHANXUE, 2011), são indicados picos característicos correspondentes principalmente a montmorolonia, ocorrendo em ângulos 2θ próximos à 5-7, 20, 35, 62 e 72.

Os espaçamentos basais obtidos indicam que as argilas Perez e Gelmax apresentam os maiores espaçamentos interlamelares, seguidas pelas argilas Polenita e Bentonita. A distância basal das argilas pode atuar como fator fundamental durante o processo catalítico, visto que a catálise é favorecida pela interação entre os polímeros e os centros ativos das argilas (OLIVEIRA, 2016). A argila Verde apresentou menor espaçamento basal, fato coincidente com as especificações fornecidas pelo fabricante (Quadro 1, p37). Dentre todas as argilas utilizadas, a argila Verde possui a menor quantidade de íons Na^+ em sua estrutura, relacionando diretamente com os espaços interlamelares presente no material.

6.2 PROCESSAMENTO DOS FILMES DE PEBD

As etapas do processamento dos filmes de PEBD foram bem-sucedidas, de modo que o resíduo pôde ser limpo, aglutinado e incorporado com as argilas. A Figura 22 apresenta imagens do resíduo de PEBD na forma em que foi recebido e após ser submetido às etapas de separação, lavagem, secagem e aglutinação.

Figura 22 - Resíduos de PEBD: a) na forma de filmes e b) aglutinado.

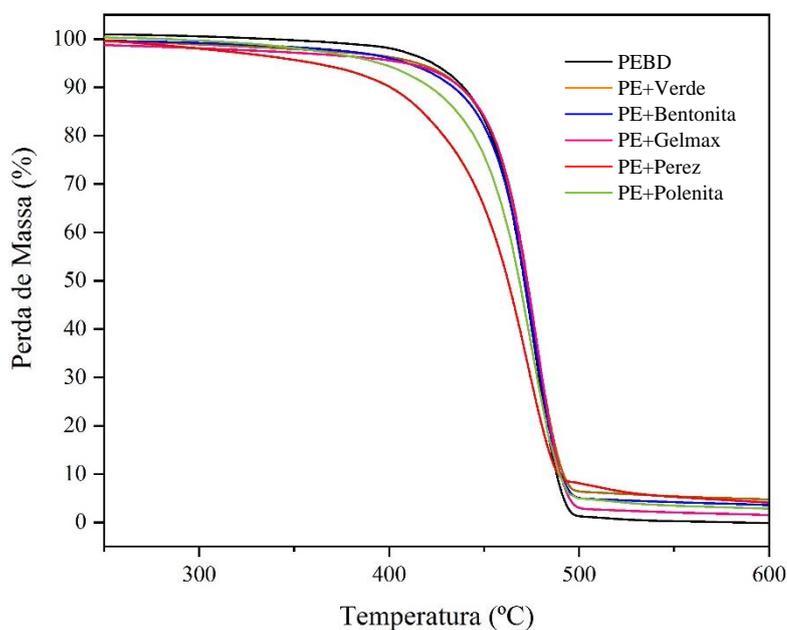


6.3 ANÁLISES TÉRMICAS

6.3.1 Análise Termogravimétrica do PEBD

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o propósito de verificar o comportamento de decomposição térmica dos materiais e a possível ação catalítica das argilas sobre a estabilidade térmica do PEBD. A Figura 23 apresenta as curvas de TGA para o PEBD em presença de diferentes argilas.

Figura 23 - Curvas de TGA para o PEBD pós-consumo incorporado com diferentes argilas.



Fonte: própria da autora.

Observa-se que os perfis das curvas de decomposição térmica do polímero incorporado com argilas (exceto Perez e Polenita) são semelhantes, demonstrando um único estágio de decomposição térmica. Por outro lado, as curvas do polímero incorporado com as argilas Perez e Polenita, apresentaram um deslocamento no perfil de decomposição com temperatura de decomposição inicial em 324 e 371°C, respectivamente. A temperatura de início de decomposição corresponde ao patamar em que ocorreu 3% de perda em massa dos materiais. O mesmo critério foi utilizado para todas as composições deste trabalho. A Tabela

9 apresenta os valores de temperatura correspondentes a decomposição térmica dos materiais.

Tabela 9 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD pós-consumo incorporado com diferentes argilas.

Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de taxa máxima (°C)
PEBD	410	498	481
PE/ArgilaVerde	384	497	480
PE/Bentonita	387	499	478
PE/Gelmax	357	500	478
PE/Perez	324	493	472
PE/Polenita	371	495	479

Fonte: própria da autora.

A decomposição térmica do resíduo de PEBD ocorre em um intervalo de temperatura entre 400 e 500 °C. A temperatura de taxa máxima de decomposição é verificada em um valor intermediário de 481 °C. O intervalo relativamente curto de decomposição e a simetria do perfil da curva de TGA do PEBD, indicam que o processo deve acontecer com predominância de um único mecanismo de reação.

No caso do PEBD incorporado com diferentes argilas, nota-se que os valores correspondentes às temperaturas iniciais de decomposição sofrem redução em todas as composições, indicando que, apenas com o processamento termomecânico, a incorporação das argilas favorece cataliticamente os mecanismos de reação que levam à decomposição deste polímero.

Para o PEBD incorporado com Argila Verde (PE/ArgilaVerde) e Bentonita (PE/Bentonita), nota-se que a temperatura inicial de decomposição térmica do material é reduzida em 26 e 23 °C, respectivamente, enquanto não são verificadas modificações significativas em relação às temperaturas finais e de taxa máxima de decomposição em relação ao resíduo de PEBD isolado.

Para o PEBD incorporado com as argilas Gelmax (PE/Gelmax) e Polenita (PE/Polenita), são verificadas reduções mais significativas na temperatura inicial de decomposição térmica com redução em 53 e 39 °C, respectivamente, em relação ao PEBD isolado. Para essas mesmas composições, não são verificadas mudanças significativas em relação à temperatura final e a temperatura de taxa máxima de decomposição em relação ao PEBD.

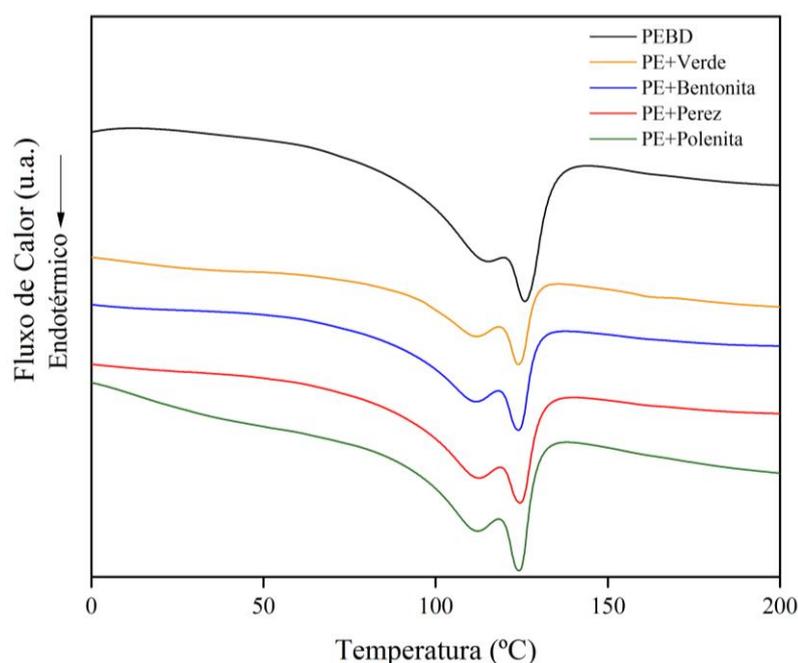
Verificou-se que a incorporação da argila Perez ao PEBD (PEBD/Perez), resulta nas mudanças mais significativas de temperatura inicial de decomposição térmica, atingindo redução de 93 °C em relação ao PEBD isolado. Essa composição também apresentou modificação em relação aos parâmetros de temperatura final de decomposição e temperatura de taxa máxima de decomposição, apresentando redução em 5 e 9 °C para esses parâmetros, respectivamente, em relação ao PEBD isolado. Coincidentemente, as argilas Perez e Gelmax são as que apresentam os maiores espaçamentos interlamelares, conforme previamente verificado por difração de raios X.

A partir dos resultados de TGA do PEBD com diferentes argilas foram escolhidas as 3 argilas (Perez, Polenita e Gelmax) que mostraram maior ação sobre a decomposição térmica do polímero para serem incorporados nas blendas PEBD/PP.

6.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória do PEBD

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para as composições de PEBD pós-consumo incorporadas com diferentes argilas. A Tabela 10 apresenta as temperaturas de fusão para os materiais, bem como as respectivas variações de entalpia e % de cristalinidade.

Figura 24 - Curvas de DSC.



Fonte: própria da autora.

Tabela 10 - Resultados de DSC.

Amostra	TF (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%)
PEBD pós-consumo	126	129,7	44
PE/ArgilaVerde	124	61,24	21
PE/Bentonita	124	88,54	30
PE/Gelmax	NÃO DETERMINADO		
PE/Perez	124	101,2	34
PE/Polenita	124	110,5	38
PE/ArgilaVerde415	126	110,1	38

Fonte: própria da autora.

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar se a incorporação das argilas ao PEBD pós-consumo promove alterações no comportamento térmico do material polimérico. Nota-se que as incorporações das argilas não apresentaram modificações significativas em relação ao ponto de fusão dos materiais processados. Para o PEBD isolado, o pico correspondente à fusão do material ficou em torno de 126 °C, enquanto para as composições PE/ArgilaVerde, PE/Bentonita, PE/Perez e PE/Polenita verificou-se redução de temperatura dos picos de fusão em apenas 2 °C. Todas as temperaturas de fusão das composições analisadas são equivalentes aos valores de temperatura de fusão do PEB encontrados na literatura.

Foram verificadas modificações significativas no teor de cristalinidade das composições analisadas. A incorporação da argila Verde (PE/ArgilaVerde) apresentou modificação mais abrupta, reduzindo a cristalinidade em 23%, podendo estar relacionado ao processo de reticulação do material. Seriam necessárias outras análises para que pudessemos verificar a reprodutividade desse resultado e poder realizar uma afirmação mais categórica. Foram verificadas modificações menos significativas na cristalinidade do PEBD com a incorporação das argilas bentonita, perez e polenita, reduzindo a cristalinidade em 14, 10 e 6 % em relação ao PEBD isolado, respectivamente.

A análise da composição incorporada com Argila Verde e tratada termicamente (PE/ArgilaVerde415), permitiu verificar que o tratamento térmico não provoca modificações na região de temperatura de fusão do material. Nota-se um aumento abrupto da cristalinidade em relação à composição PE/ArgilaVerde e PE/ArgilaVerd415, aumentando em 17% após tratamento térmico.

6.3.3 Tratamento Térmico

Os primeiros experimentos de tratamento térmico foram conduzidos com os materiais PEBD e PEBD/ArgilaVerde no 3º patamar de temperatura, correspondente a temperatura de 470°C. Verificou-se que os materiais obtidos, após o tratamento térmico nessa temperatura, apresentavam-se como materiais graxos altamente inflamáveis com a abertura do forno reator e contato com oxigênio. Devido à alta fragmentação molecular e modificação desses materiais, confirmadas em análises de caracterização, optou-se por tratamentos térmicos em patamares de temperatura inferiores.

As mesmas composições de PEBD e PEBD/ArgilaVerde foram tratadas na região correspondente ao patamar de temperatura de 390°C. Verificou-se que as composições obtidas foram facilmente processadas, não verificando a alta inflamabilidade dos materiais gerados.

As Figuras 25 a 35 apresentam as composições obtidas a partir do processamento por extrusão, bem como os materiais obtidos após o tratamento térmico em seus respectivos patamares de temperatura, secagem e moagem.

Figura 25 - Resíduo de PEBD: a) sem tratamento térmico, b) tratado a 390°C, c) tratado a 415°C e d) tratado a 470°C.



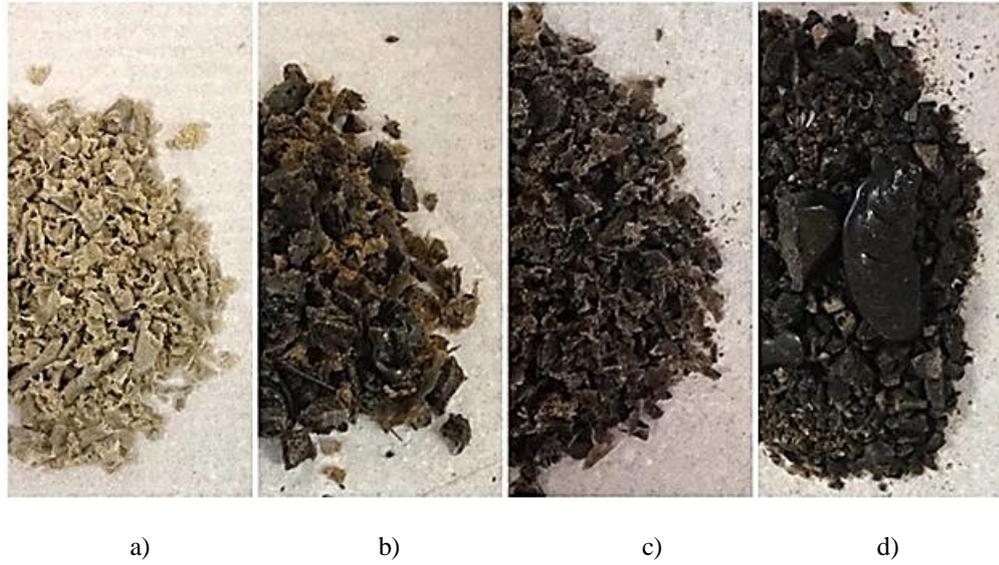
a)

b)

c)

d)

Figura 26 - Resíduo de PEBD/Argila Verde: a) sem tratamento térmico, b) tratado a 390°C, c) tratado a 415°C e d) tratado a 470°C.



Fonte: própria da autora.

Figura 27 - Resíduo de PEBD/Bentonita: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.



Fonte: própria da autora.

Figura 28 - Resíduo de PEBD/Gelmax: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.



Fonte: própria da autora.

Figura 29 - Resíduo de PEBD/Perez: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.



Fonte: própria da autora.

Figura 30 - Resíduo de PEBD/Polenita: a) sem tratamento térmico e b) tratado a 415°C.



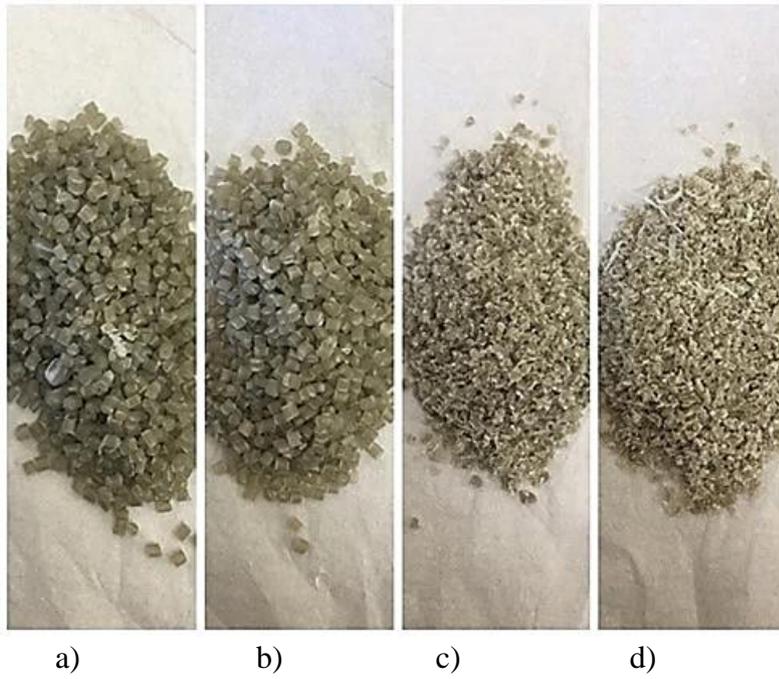
Fonte: própria da autora.

Figura 31 - Materiais de partida: a) PEBD pós-industrial e b) PP usados para blendas processadas.



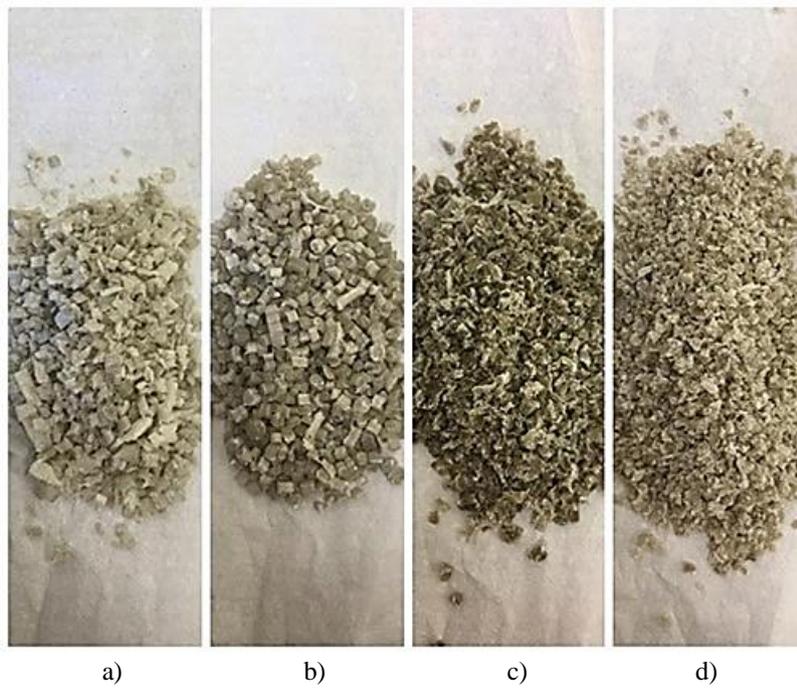
Fonte: própria da autora.

Figura 32 - Blendas PE/PP: a) PE-5PP, b) PE-30PP, c) PE-5PP415 e d) PE-30PP415.



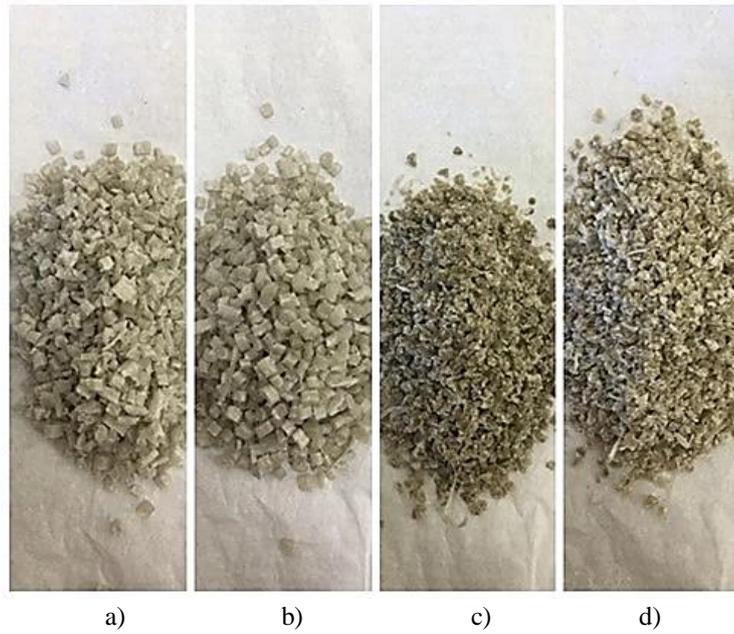
Fonte: própria da autora.

Figura 33 - Blendas PE/PP/Gelmax: a) PE-5PP-Gelmax, b) PE-30PP-Gelmax, c) PE-5PP-Gelmax415 e d) PE-30PP-Gelmax415.



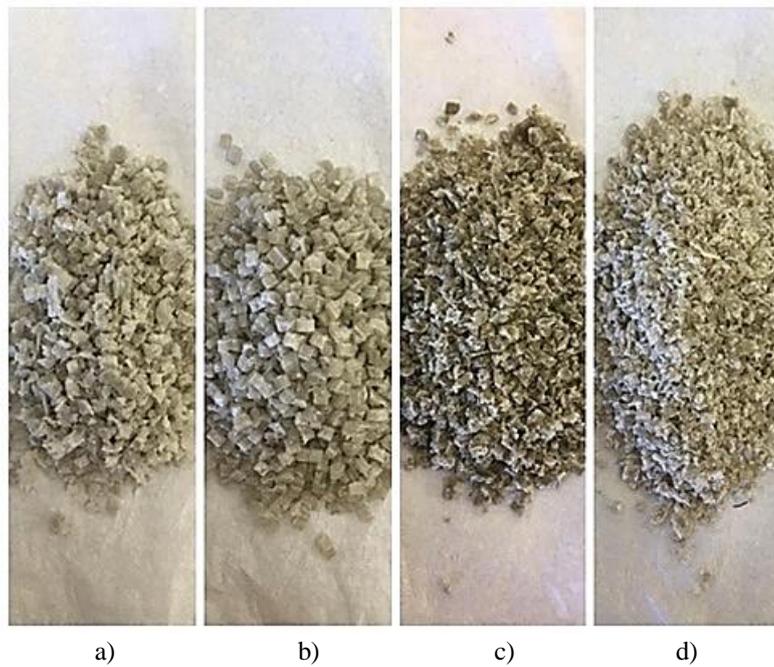
Fonte: própria da autora.

Figura 34 - Blendas PE/PP/Perez: a) PE-5PP-Perez, b) PE-30PP-Perez, c) PE-5PP-Perez415 e d) PE-30PP-Perez415.



Fonte: própria da autora.

Figura 35 - Blendas PE/PP/Polenita: a) PE-5PP-Polenita, b) PE-30PP-Polenita, c) PE-5PP-Polenita415 e d) PE-30PP-Polenita415.



Fonte: própria da autora.

A partir de estudos correlatos aos processos de reciclagem catalítica de poliolefinas (CAMARGO, 2018), estipulou-se, por fim, o patamar de temperatura em 415°C para todas as composições. As Tabelas 11 e 12 apresentam as composições tratadas termicamente a 415°C e suas respectivas porcentagens de decomposição nessa mesma temperatura. Observa-se grande variação de porcentagem de perda de massa para as composições incorporadas com argilas Gelmax, tanto para o PEBD pós-consumo incorporado com essa argila, quanto para as blendas PE/PP processadas. A constatação desse fato pode indicar maior potencial catalítico para essa argila à 415°C.

Tabela 11 - Porcentagens de decomposição para PEBD contendo 5% de argilas tratadas a 415°C.

Composição	% de perda de massa 415°C
PEBD (pós-consumo)	8
PE/ArgilaVerde	5
PE/Bentonita	6
PE/Gelmax	10
PE/Perez	14
PE/Polenita	8

Fonte: própria da autora.

Tabela 12 – Porcentagens de decomposição para as blendas PE/PP contendo argilas a 415°C.

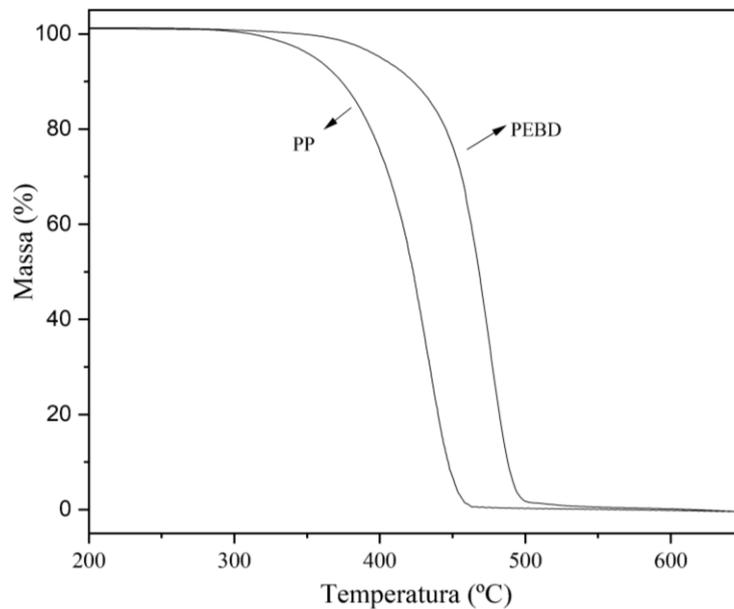
Composição	% de perda de 415°C
PP	40
PE-5PP	6
PE-30PP	13
PE-5PP-Gelmax	17
PE-30PP-Gelmax	26
PE-5PP-Perez	6
PE-30PP-Perez	11
PE-5PP-Polenita	7
PE-30PP-Polenita	15

Fonte: própria da autora.

6.3.4 Análise termogravimétrica das blendas PEBD/PP

A Figura 36 apresenta uma comparação entre as curvas de decomposição térmica para os polímeros PEBD e PP. A Tabela 13 apresenta os valores de temperaturas iniciais, finais e de taxa de máxima decomposição estes polímeros.

Figura 36 - Curvas de TGA para o PEBD pós-industrial e PP.



Fonte: própria da autora.

Tabela 13 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD pós-industrial e PP utilizados na composição das blendas poliméricas.

Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de taxa máxima (°C)
PEBD	388	497	477
PP	344	461	431

Fonte: própria da autora.

As curvas de TGA dos dois polímeros evidenciam estabilidades térmicas diferenciadas para o PEBD e PP. Nota-se que o polipropileno é menos estável termicamente que o PEBD. Esse resultado é justificado pela presença dos grupos metila na estrutura do polipropileno, fazendo com que, pela presença dos carbonos terciários ao longo das unidades

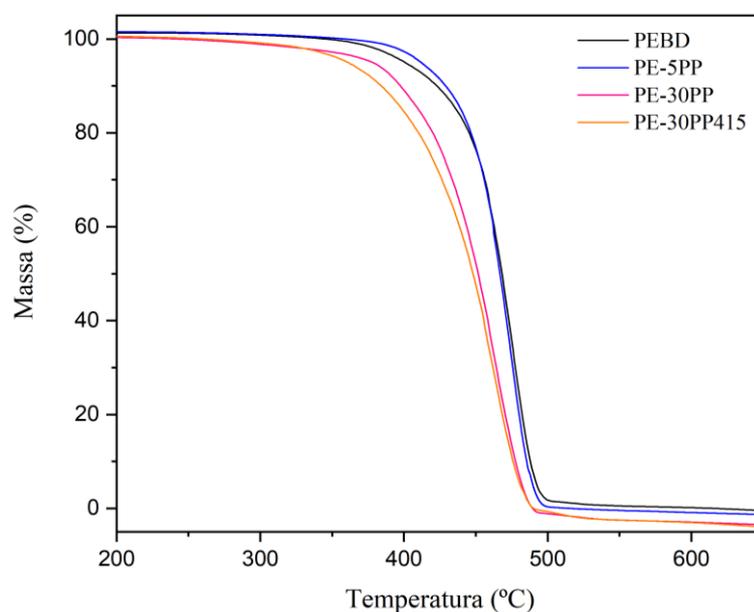
repetitivas do polímero, o mecanismo de decomposição seja favorecido nessas regiões (PAOLI, 2008).

A Figura 37 apresenta as curvas de decomposição térmica para as blendas isoladas, ou seja, produzidas sem a incorporação de argilas. Tal análise foi realizada com o objetivo de verificar quais mudanças ocorrem na estabilidade térmica do PEBD com a adição de 5 (PE-5PP) e 30% (PE-30PP) de PP na composição. A Figura 36 também apresenta a curva de decomposição térmica para a blenda com 30% de PP e tratada termicamente a 415°C (PE-30PP415).

Percebe-se que as curvas de decomposição das blendas aproximam-se da curva de decomposição do PP, à medida que maior quantidade deste polímero é incorporado ao PEBD. Nota-se mudança significativa na estabilidade da blenda com 30% de PP incorporado (PE-30PP), em relação a blenda com apenas de 5% de incorporação de PP (PE-5PP). Naturalmente, quanto maior a proporção de PP na blenda, maior a quantidade de grupos metila na estrutura do material, favorecendo o processo de decomposição térmica.

A curva de decomposição apresentada para a blenda PEBD com 30% de PP e tratada termicamente a 415°C (PE-30PP415) demonstra redução na estabilidade térmica do material após tratamento térmico. Isto indica que o tratamento térmico tem papel fundamental para propiciar mecanismos que favorecem a fragmentação do material polimérico. A Tabela 14 apresenta os valores de temperatura inicial, final e de taxa de máxima decomposição para estes materiais.

Figura 37 - Curvas de TGA para o PEBD e blendas de PE-5PP, PE-30PP e PE-30PP415.



Fonte: própria da autora.

Tabela 14 - Temperaturas de decomposição térmica para o PEBD e blendas PE-5PP, PE-30PP E PE-30PP415.

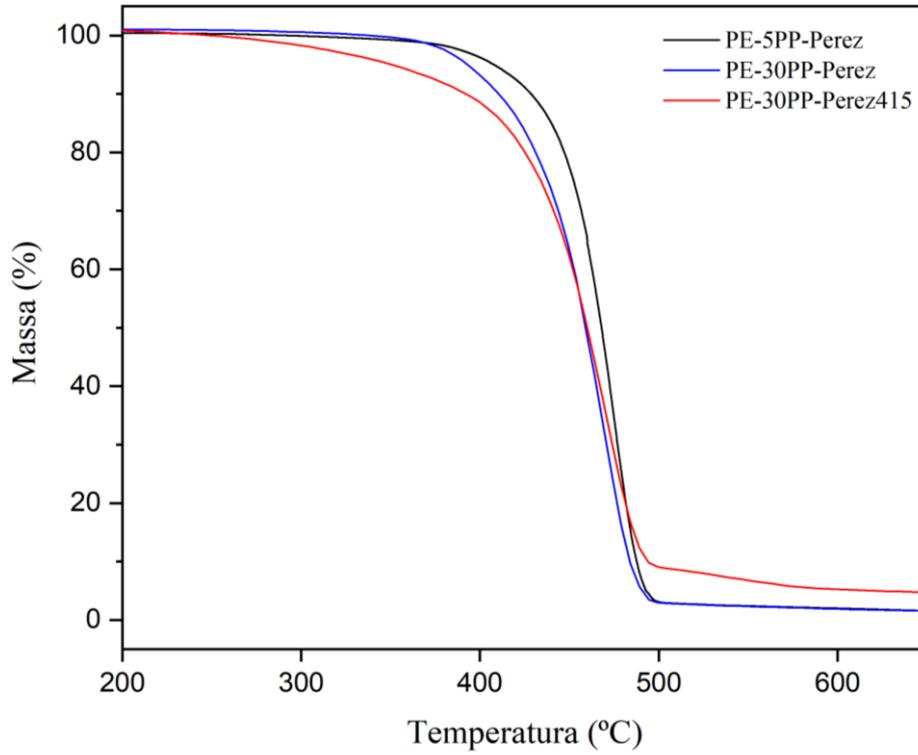
Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de taxa máxima (°C)
PEBD	388	497	477
PE-5PP	400	497	474
PE-30PP	382	492	470
PE-30PP415	354	491	465

Fonte: própria da autora.

Verifica-se aumento na estabilidade térmica do material com 5% de PP, com aumento na temperatura inicial de decomposição em 12 °C em relação ao PEBD isolado. A possível justificativa para esse resultado, pode estar relacionado com a falta de homogeneidade das blendas que foram processadas. Acredita-se que a fração analisada pudesse conter maior quantidade mássica de PE, podendo aumentar as temperaturas de decomposição por se tratar de um material mais estável termicamente. Conforme discutido anteriormente, as curvas de decomposição das blendas estudadas tendem a aproximar-se da curva de decomposição térmica do PP à medida que a fração deste é aumentada na blenda. Para a blenda PE-30PP, observa-se redução da estabilidade térmica no início do processo de decomposição, reduzindo a temperatura de decomposição inicial em 6 °C em relação ao PEBD isolado. Observa-se ainda que o tratamento térmico atuou de forma significativa na blenda com teor de 30% de PP, reduzindo drasticamente em 28 °C a estabilidade do material em relação a sua correspondente não tratada termicamente. Não foram verificadas mudanças significativas nos estágios finais de decomposição. Em relação à temperatura de taxa máxima de decomposição, observa-se que o tratamento térmico favorece o processo de decomposição térmica, reduzindo a temperatura em que a maior taxa de decomposição ocorre.

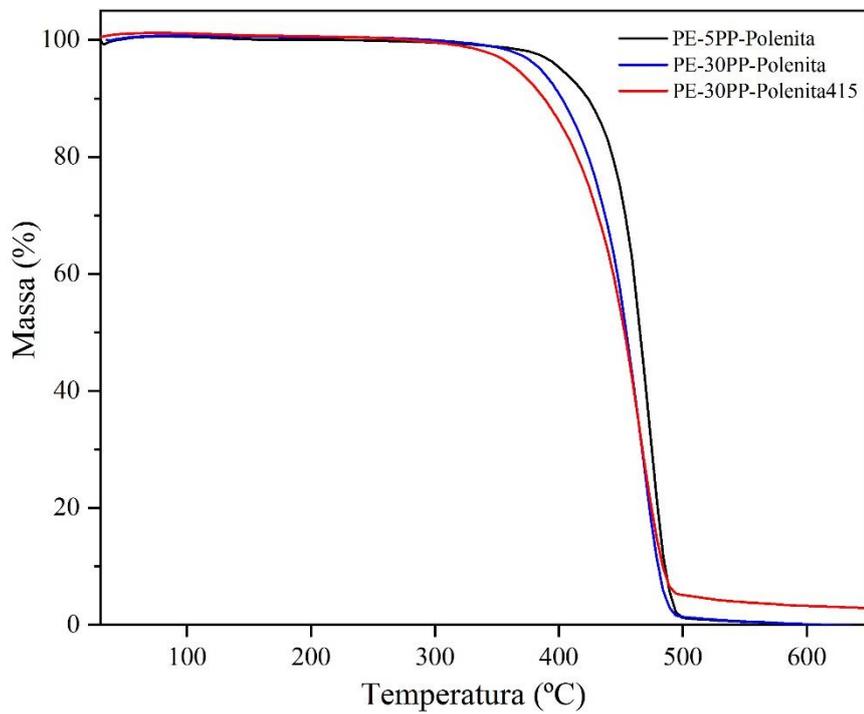
As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo as argilas Perez e Polenita, enquanto a Tabela 15 apresenta os valores de temperatura inicial, final e de taxa de máxima decomposição para estes materiais.

Figura 38 - Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo argila Perez.



Fonte: própria da autora.

Figura 39- Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo argila Polenita.



Fonte: própria da autora.

Tabela 15 - Temperaturas de início, final e de taxa máxima de decomposição para as blendas contendo as argilas Peres e Polenita.

Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de taxa máxima (°C)
PE-5PP-Perez	394	496	477
PE-30PP-Perez	383	494	469
PE-30PP-Perez415	323	496	470
PE-5PP-Polenita	389	497	473
PE-30PP-Polenita	373	485	467
PE-30PP-Polenita415	352	491	466

Fonte: própria da autora.

As curvas de TGA das blendas PEBD/PP contendo as argilas Perez e Polenita demonstraram comportamento similar entre si. Pode-se verificar o deslocamento da curva de TGA em direção ao PP isolado, aproximando-se da curva de degradação do PP à medida que a proporção desse homopolímero aumenta na composição. Entretanto, verificou-se que as blendas contendo a argila Perez (PE-5PP-Perez e PE-30PP-Perez), apresentou maior estabilidade térmica em relação às blendas contendo a argila Polenita (PE-5PP-Polenita e PE-30PP-Polenita), com diferença de temperatura de início de degradação em 5 e 10°C, respectivamente (Tabela 15).

Apesar da incorporação da argila Perez apresentar maior estabilidade térmica, verificou-se que, após tratamento térmico, a blenda PE-30PP-Perez415 apresenta redução significativa da estabilidade térmica em relação à composição PE-30PP-Polenita415, com temperaturas de início de decomposição em 323, e 352 °C, respectivamente (Tabela 15). A constatação desses fatos, indicam o aumento da capacidade catalítica em função de uma possível ativação térmica.

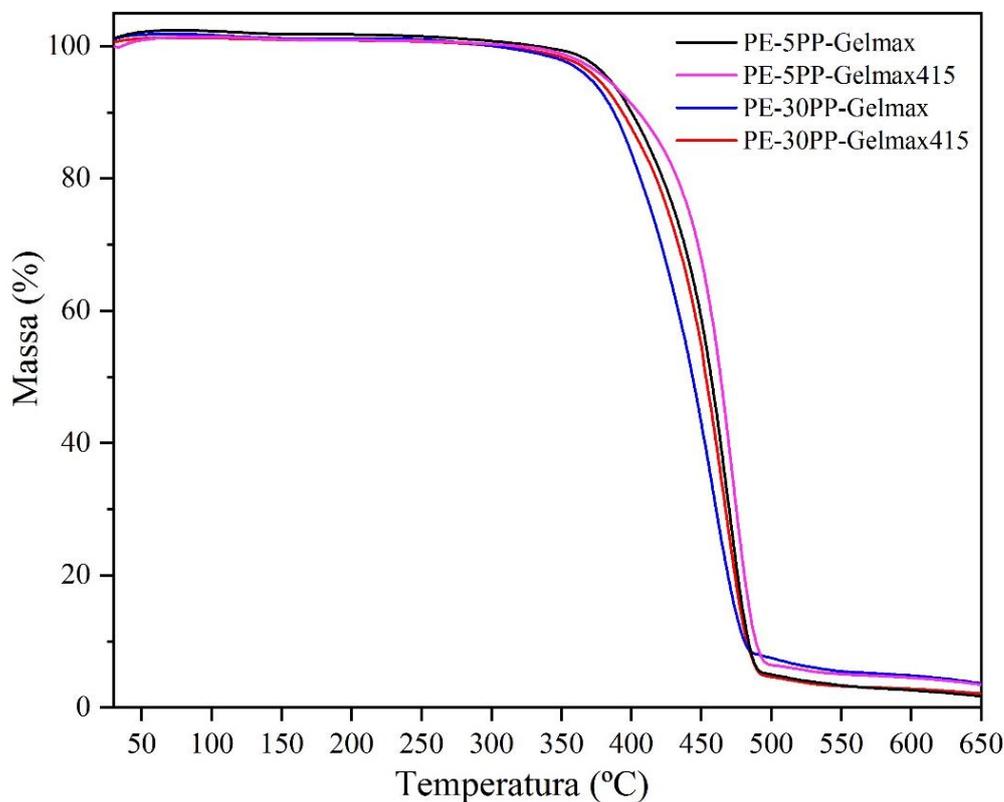
A Tabela 16 apresenta os valores de temperatura inicial, final e de taxa de máxima decomposição para estes materiais, enquanto a Figura 40 apresenta as curvas de decomposição para as blendas PEBD/PP, com a presença da argila Gelmax,

Tabela 16 - Temperaturas de início, término e de taxa máxima de decomposição térmica para as blendas PEBD/PP contendo argila Gelmax.

Material	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de taxa máxima (°C)
PE-5PP-Gelmax	375	490	467
PE-30PP-Gelmax	359	483	459
PE-5PP-Gelmax415	370	494	472
PE-30PP-Gelmax415	365	490	467

Fonte: própria da autora.

Figura 40 - Curvas de TGA para as blendas PEBD/PP contendo a argila Gelmax.



Fonte: própria da autora.

Para as blendas PEBD/PP contendo a argila Gelmax (PE-5PP-Gelmax e PE-30PP-Gelmax), verifica-se um deslocamento da curva de TGA para temperaturas mais baixas à medida que o teor de PP nas blendas aumenta. Entretanto, diferentemente do que ocorre nas blendas contendo a argila Perez e Polenita, a presença da argila Gelmax produz um

deslocamento nas curvas de TGA para temperaturas mais elevadas após tratamento térmico. Assim, a blenda PE-5PP-Gelmax415 apresentou a temperatura inicial de decomposição térmica 5 °C acima de sua correspondente não tratada termicamente (PE-5PP-Gelmax) (Tabela 16). No caso da blenda com proporção de 30% de PP, a composição PE-30PP-Gelmax415 apresentou temperatura inicial de decomposição térmica 6 °C superior à sua correspondente não tratada termicamente (PE-30PP-Gelmax) (Tabela 16).

Uma possível causa para esse comportamento pode relacionar-se com a capacidade catalítica da argila Gelmax na formação de radicais livres na estrutura polimérica, sobretudo do PP que apresenta os carbonos terciários (PAOLI, 2008). Uma vez formados, os radicais livres podem dar início a diversas reações químicas no material, que resultam em mudanças estruturais como a formação de ligações cruzadas ou copolímeros. A formação de ligações cruzadas (reticulações) pode levar a um aumento da estabilidade térmica verificado nos ensaios de TGA.

6.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração é um dos ensaios primordiais para caracterizar propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Algumas propriedades mecânicas como: resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura, foram obtidos por meio desse ensaio, e tais resultados são utilizados como parâmetros para determinar modificações no comportamento das composições processadas. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 17 e 18 para as composições iniciais de PEBD pós-consumo incorporado com diferentes argilas, e para as blendas processadas com as respectivas incorporações das 3 melhores argilas, respectivamente.

Tabela 17 - Propriedades mecânicas para o PEBD pós-consumo incorporado com argilas.

Composição	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PEBD	14,8 ± 0,2	52 ± 8	445 ± 20
PE/ArgilaVerde	12,5 ± 0,1	130 ± 10	295 ± 3
PE/Bentonita	14 ± 2	139 ± 4	431 ± 27
PE/Gelmax	14,3 ± 0,2	75 ± 8	386 ± 20
PE/Perez	12,7 ± 0,1	123 ± 11	276 ± 13
PE/Polenita	13,3 ± 0,2	151 ± 4	328 ± 14
PEBD415	13,6 ± 0,1	44 ± 6	432 ± 15
PE/ArgilaVerde415	10,5 ± 0,1	162 ± 6	75 ± 5
PE/Bentonita415	10,7 ± 0,1	161 ± 7	66 ± 10
PE/Gelmax415	10,8 ± 0,1	139 ± 4	323 ± 11
PE/Perez415	10,3 ± 0,2	162 ± 7	56 ± 5
PE/Polenita415	10,2 ± 0,1	158 ± 2	73 ± 5

Fonte: própria da autora.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas para blendas incorporadas com argilas.

Composição	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PEBD	13,0 ± 0,1	60 ± 11	123 ± 3
PE-5PP	13,0 ± 0,1	136 ± 12	93 ± 3
PE-30PP	16,2 ± 0,2	229 ± 6	40 ± 6
PE-5PP-Gelmax	12,0 ± 0,2	125 ± 16	90 ± 4
PE-30PP-Gelmax	15,1 ± 0,1	230 ± 4	39 ± 3
PE-5PP-Perez	13,4 ± 0,1	155 ± 11	77 ± 5
PE-30PP-Perez	16,3 ± 0,3	252 ± 6	23 ± 2
PE-5PP-Polenita	13,0 ± 0,2	100 ± 12	95 ± 6
PE-30PP-Polenita	16,8 ± 0,1	247 ± 4	25 ± 3
PEBD415	12,8 ± 0,1	95 ± 12	105 ± 4
PE-5PP415	14,7 ± 0,1	112 ± 15	90 ± 4
PE-30PP415	16,5 ± 0,2	233 ± 7	25 ± 2
PE-5PP-Gelmax415	10,6 ± 0,1	154 ± 3	70 ± 5

(continua)

(conclusão)

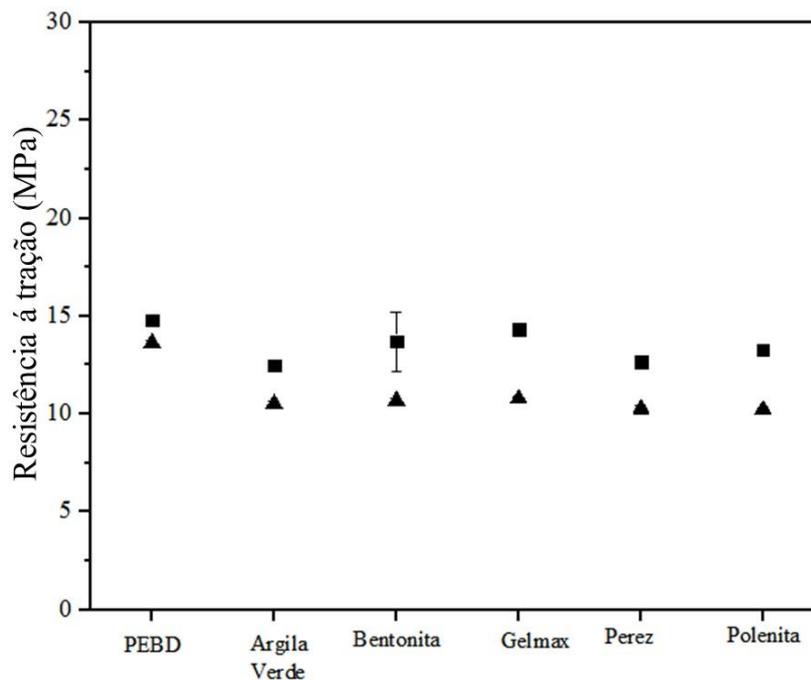
Composição	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PE-30PP-Gelmax415	15,3 ± 0,1	224 ± 3	25 ± 2
PE-5PP-Perez415	12,9 ± 0,1	156 ± 8	69 ± 7
PE-30PP-Perez415	13,1 ± 0,4	238 ± 7	8 ± 1
PE-5PP-Polenita415	12,0 ± 0,1	162 ± 5	59 ± 4
PE-30PP-Polenita415	15,3 ± 0,5	249 ± 3	12 ± 1

Fonte: própria da autora.

6.4.1 Resistência à Tração

A Figura 41 apresenta os resultados de resistência à tração para as composições de PEBD pós-consumo, tratadas e não-tratadas, com incorporação de diferentes argilas.

Figura 41 - Resistência à tração para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

Para o PEBD, o valor de resistência à tração obtido foi de 15 MPa, condizente com os valores de resistência à tração para o PEBD encontrados em literatura, que variam de 7 a 17 MPa (CAMARGO, 2018). Nota-se que a incorporação de argilas, ainda durante o processamento termomecânico, atuou reduzindo a resistência à tração em 3 MPa para a Argila Verde, 2 MPa para as argilas Perez e Polenita, e em 1MPa para argila Bentonita. A redução dos valores de resistência à tração a partir da incorporação das argilas pode ser explicado devido a ação desses materiais como cargas, e as concentrações de tensões que os grãos desses materiais podem causar ao longo da matriz.

Os valores de resistência à tração apresentados indicam ainda que o tratamento térmico promove redução na resistência à tração das composições. Para o PEBD isolado, nota-se redução de 1 MPa na resistência à tração após o tratamento térmico. Outras composições também apresentaram redução na resistência à tração após tratamento térmico, sendo 4 MPa para a Argila Verde, Bentonita e Gelmax; e de 5 MPa para as argilas Perez e Polenita, em relação ao PEBD isolado e não tratado termicamente. Assim, a presença das argilas promove mudanças no PEBD que levam a alterações de resistência à tração do polímero e a intensidade dessas mudanças variam de acordo com o tipo de argila incorporada a matriz.

A Figura 42 apresenta os resultados de resistência à tração obtidos para as blendas PE/PP processadas com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de 5 e 30%.

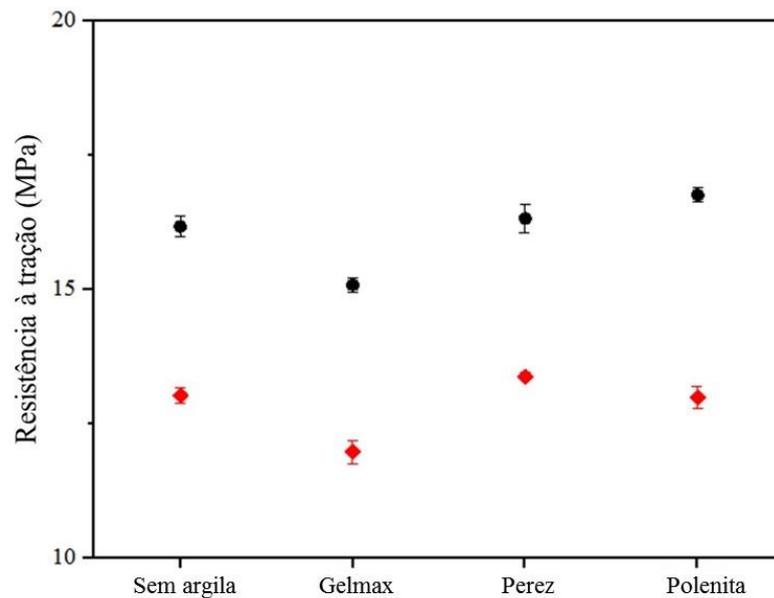
O PEBD pós-industrial, utilizado nas blendas, apresentou comportamento de resistência à tração relativamente similar ao PEBD pós-consumo utilizado anteriormente. Nota-se aumento da resistência à tração com o aumento da fração mássica de PP para todas as composições processadas. Esse fato é completamente esperado e tem relação com a maior resistência à tração do PP. Enquanto os valores de resistência à tração para o PEBD ficam em torno de 7 e 17 MPa, para o PP a faixa de valores de resistência à tração está entre 28 e 40 MPa (CAMARGO, 2018).

Todas as argilas apresentaram indícios de atividade catalítica, promovendo diminuição da resistência à tração nas blendas processadas. Dentre as argilas, a Gelmax apresentou maior ação sobre o material, tanto para a blenda com 5 % de fração mássica de PP (PE-5PP), quanto para a composição com 30 % de fração mássica (PE-30PP), reduzindo

a resistência à tração em 1 MPa para ambas composições. Este resultado reafirma o potencial catalítico da argila Gelmax verificado nos ensaios de TGA (seções 6.3.1 e 6.3.4).

Não foram verificadas modificações com a incorporação da argila Perez na blenda PE-30PP. Nota-se também que a incorporação da argila Polenita não causou modificações significativas para a blenda com 5% de PP (PE-5PP-Polenita) e 30% de PP (PE-30PP-Polenita).

Figura 42 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).



Fonte: própria da autora.

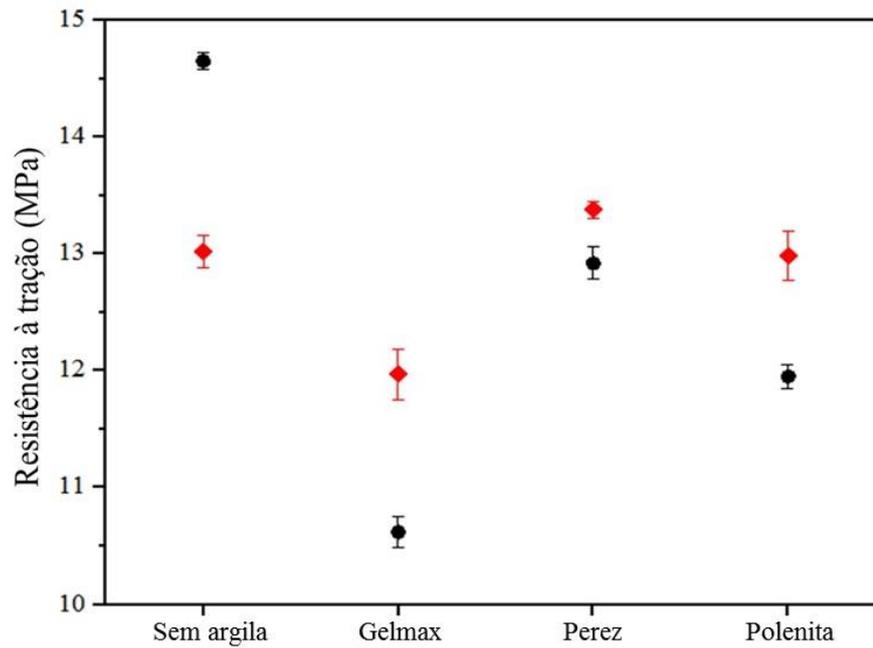
A Figura 43 apresenta os resultados de resistência à tração para as composições, tratadas e não-tratadas termicamente, com fração mássica de 5% de PP e incorporadas com as argilas Gelmax, Perez e Polenita.

Nota-se que a blenda isolada (sem incorporação de argilas), tem aumento significativo no valor de resistência a tração após o tratamento térmico.

Para as blendas com argilas incorporadas, nota-se que o tratamento térmico provocou redução na resistência à tração do material de forma diferenciada, dependendo do tipo de argila. As argilas Gelmax e Polenita mostraram-se mais ativas, reduzindo a resistência à tração do material em 1 MPa após o tratamento térmico em ambas composições. A composição incorporada com a argila Perez apresentou modificação menos significativa, reduzindo a resistência à tração em menos de 0,5 MPa. A Figura 44 apresenta os valores de

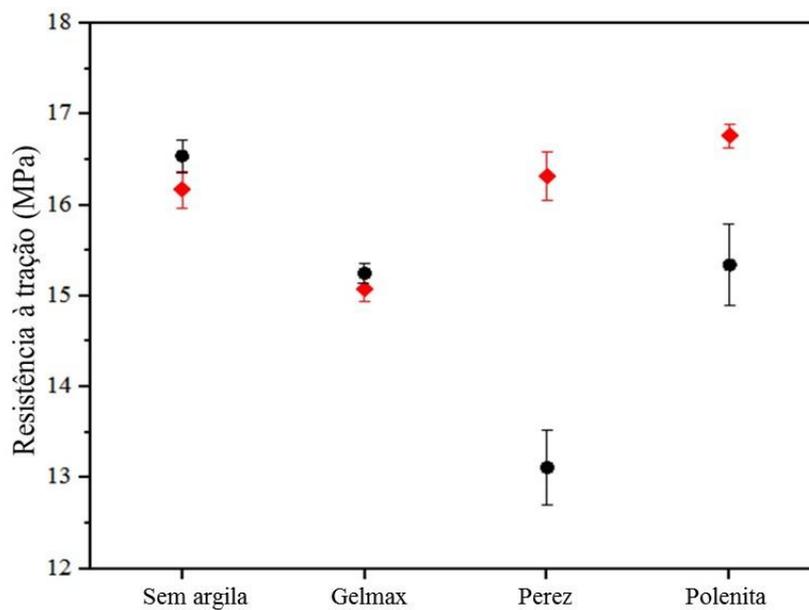
resistência a tração para as blendas com fração mássica de 30 % de PP e incorporação das diferentes argilas.

Figura 43 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).



Fonte: própria da autora.

Figura 44 - Resistência à tração para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).



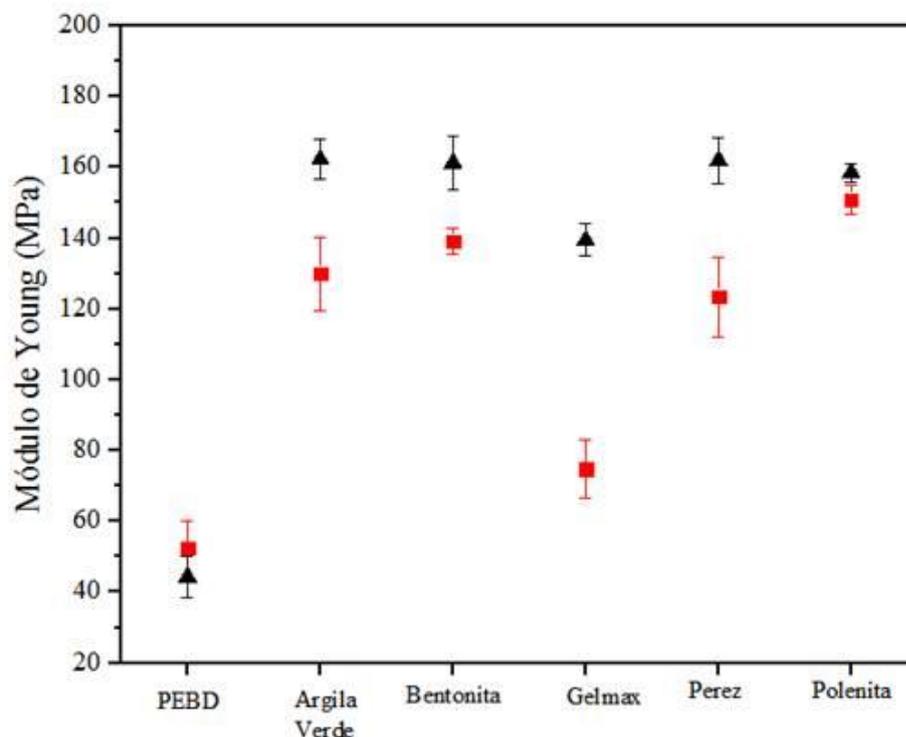
Fonte: própria da autora.

Nota-se que a composição tratada termicamente (PE-30PP415) apresentou aumento de resistência à tração em relação à composição não tratada termicamente (PE-30PP), em 1 MPa. Anomalmente às outras composições, a PE-30PP-Gelmax415 não mostrou variação significativa de resistência à tração quando comparada à blenda com 5% em massa de PP (PE-5PP-Gelmax415). A argila Perez apresentou a maior atividade catalítica, reduzindo a resistência a tração em 3 MPa após tratamento térmico. Em contrapartida, a composição incorporada com argila Polenita apresentou atividade catalítica intermediária, reduzindo a resistência a tração em 1 MPa após tratamento térmico. Embora o efeito da argila Gelmax sobre a resistência à tração seja distinto nas blendas com 5 e 30% de PP, esta continua sendo a argila em destaque entre as demais argilas Perez e Polenita.

6.4.2 Módulo de Young

A Figura 45 apresenta os resultados de módulo de Young obtidos para as composições de PEBD pós-consumo com diferentes argilas incorporadas.

Figura 45 - Módulo de Young para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

O módulo de Young é um parâmetro que expressa a rigidez do material polimérico (CANEVAROLO JR., 2010). Os resultados apresentados evidenciam o aumento do módulo de Young com incorporação das argilas ao PEBD. As argilas Verde, Perez, Bentonita e Polenita apresentaram-se como as grandes modificadoras do PEBD aumentando a rigidez do material de 52 MPa (PEBD) para valores entre 120 a 151 MPa. Tal resultado se deve principalmente a ação de carga desses materiais cerâmicos, que são característicos por possuir alta rigidez. A argila Gelmax mostrou ação menos significativa sobre o módulo de Young do PEBD, aumentando o seu valor para 75 MPa.

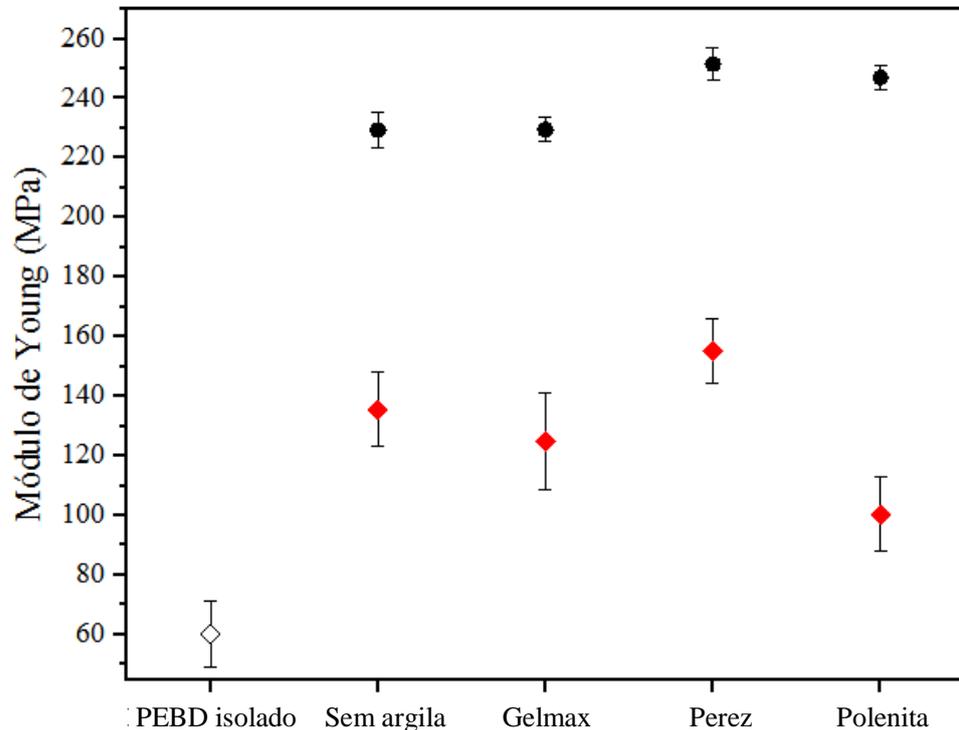
Nota-se ainda que para o PEBD pós-consumo isolado, o módulo de Young é reduzido de 52 para 44 MPa após o tratamento térmico (PEBD415). Já para o PEBD com argilas incorporadas, percebe-se que o tratamento térmico acarreta no aumento do módulo de Young das composições. No caso da argila Gelmax, apesar de ter apresentado a menor modificação com a sua incorporação por processamento termomecânico (PE/Gelmax), após o tratamento térmico (PE/Gelmax415), houve a modificação mais significativa em relação às composições tratadas termicamente, aumentando o módulo de Young em 64 MPa. A argila Perez também apresentou modificações significativas após tratamento térmico (PE/Perez415), aumentando o módulo de Young em 39 MPa com relação à sua correspondente não tratada termicamente (PE/Perez). Para as composições incorporadas com as argilas Verde, Bentonita e Polenita, houve aumento na rigidez do material em 23, 22 e 7 MPa, respectivamente.

Além da ação como carga dos materiais cerâmicos incorporados, o aumento da rigidez dos materiais, após o tratamento térmico, pode sugerir que a incorporação das argilas favoreça quebra de ligações e formação de reticulações ao longo da estrutura. Outra possibilidade é a fragmentação molecular do polímero, uma vez que com a diminuição da massa molar do polímero, há alteração significativa da capacidade elástica destes materiais.

A Figura 46 apresenta os resultados de módulo de Young para as blendas PEBD/PP em presença das argilas. Nota-se um aumento considerável do módulo de Young nas composições com maior teor de PP. Para o PEBD pós-industrial isolado, o módulo de Young foi de 60 MPa, resultado abaixo dos valores de módulo de Young apresentados em literaturas, que variam entre 102 e 300 MPa (CAMARGO, 2018). Com o acréscimo de 5% em massa de PP na composição, nota-se o aumento do módulo de Young em 76 MPa. Para a blenda com 30% em massa de PP, o acréscimo do módulo de Young em relação ao PEBD

isolado foi de 169MPa. A alteração brusca destes valores está relacionada aos altos valores de módulo de Young do PP, que podem variar de 900 a 1100 MPa (CAMARGO, 2018).

Figura 46 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).



Fonte: própria da autora.

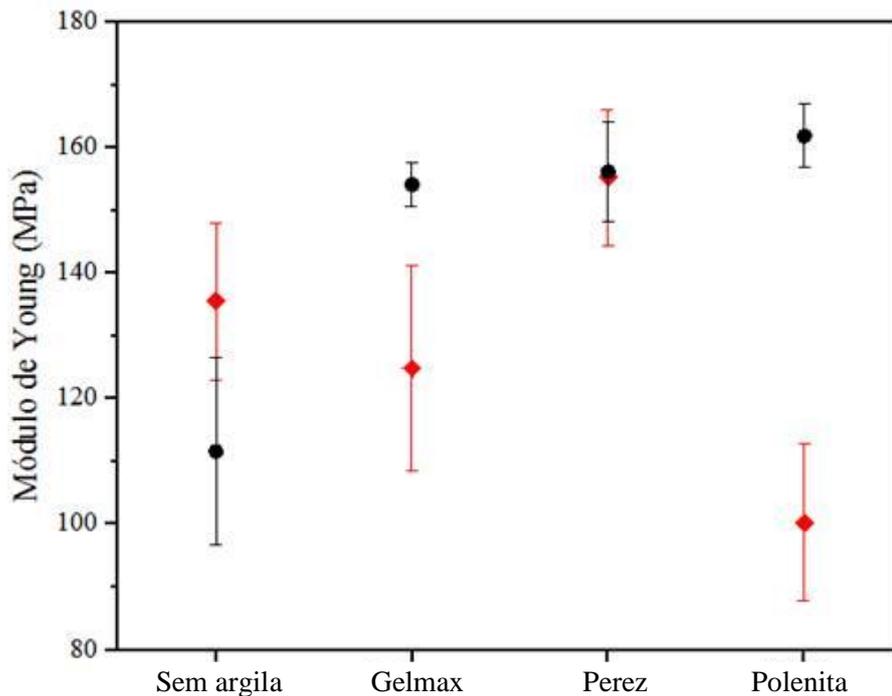
Nota-se que as modificações do módulo de Young em relação as blendas com 5 e 30% de PP são referentes, principalmente, ao aumento de fração molar do PP à composição, com comportamento variado principalmente para a blenda com 5% de PP incorporada com argila Polenita, que apresentou diminuição de 36 MPa no módulo de Young em relação à blenda correspondente (30PP).

A Figura 47 apresenta os resultados do módulo de Young para as blendas com teor de 5% de PP, incorporadas com argila, tratadas e não-tratadas termicamente. Para a blenda PE-5PP, observa-se redução na rigidez do polímero após tratamento térmico, evidenciado pelo decréscimo no módulo de Young em 24 MPa após o tratamento.

Seguindo o mesmo comportamento apresentado nas etapas anteriores, as composições incorporadas com as argilas Gelmax e Polenita apresentaram indícios de maior atividade catalítica, reduzindo o módulo de Young em 11 e 36 MPa, respectivamente. O

tratamento térmico nestas composições acarretou no aumento significativo na rigidez do polímero.

Figura 47 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).

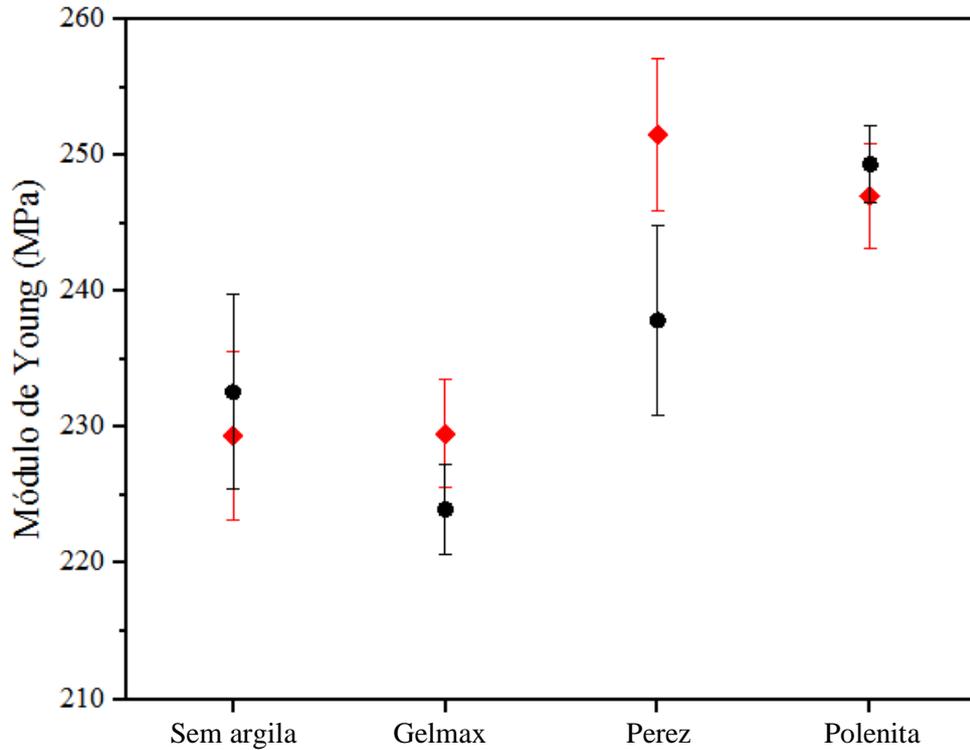


Fonte: própria da autora.

Para a composição PE-5PP-Perez, percebe-se que os módulos de Young são coincidentes antes e após o tratamento térmico. A Figura 48 apresenta os resultados de módulo de Young para as blendas compostas com 30% em massa de PP contendo as diferentes argilas.

Para as blendas PE/PP sem argilas e contendo as argilas Gelmax e Polenita não há variação significativa de módulo de Young após tratamento térmico. Somente a blenda contendo a argila Perez apresentou redução pouco significativa no módulo de Young após tratamento térmico.

Figura 48 - Módulo de Young para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).



Fonte: própria da autora.

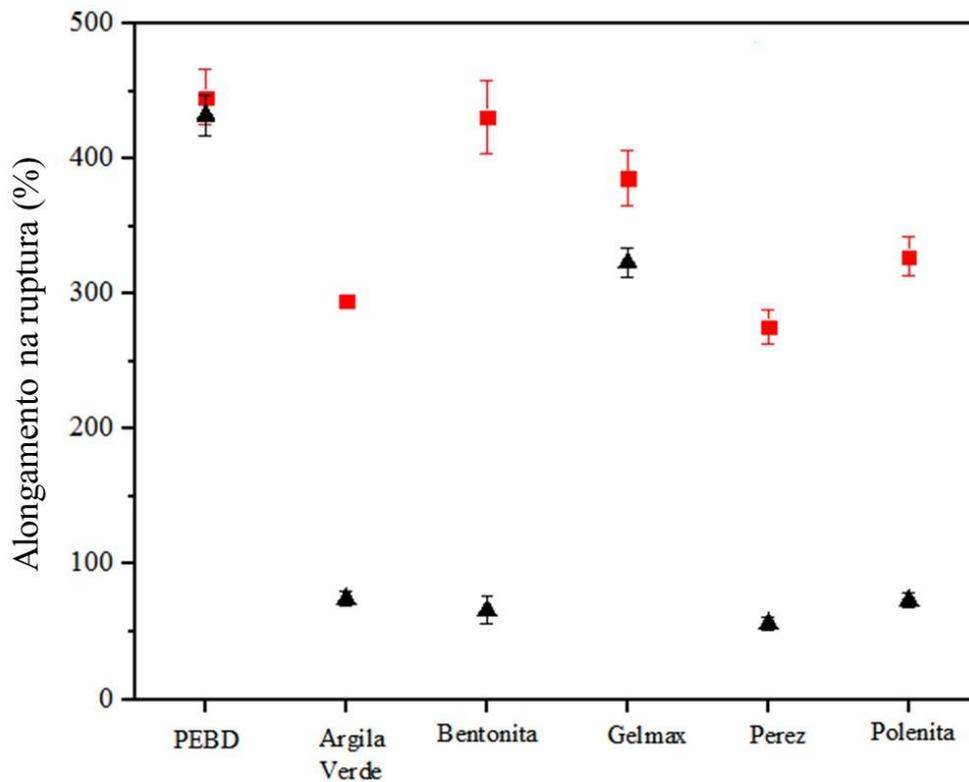
6.4.3 Alongamento na Ruptura

A Figura 49 apresenta os resultados de alongamento na ruptura para PEBD pós-consumo contendo as diferentes argilas. O alongamento na ruptura expressa a capacidade de deformação do material em relação ao comprimento inicial. Alguns fatores como: teor de fase cristalina, tamanho da massa molar, alinhamento das cadeias e reticulação do polímero, podem afetar a capacidade de estiramento do material até a ruptura (PAOLI, 2008).

Com exceção da argila Bentonita, observa-se que todas as composições incorporadas com argilas apresentaram redução do alongamento na ruptura do polímero após processamento termomecânico. A incorporação das argilas Perez (PE/Perez) e Verde (PE/ArgilaVerde) provocaram a mudanças mais significativas de alongamento na ruptura, reduzindo a capacidade de deformação do material em 169 % e 150 %, respectivamente, enquanto a argila Polenita (PE/Polenita) reduziu o alongamento na ruptura do PEBD em 117

%. A incorporação da argila Gelmax (PE/Gelmax) causou redução de 59% na capacidade de alongamento quando comparado ao PEBD isolado.

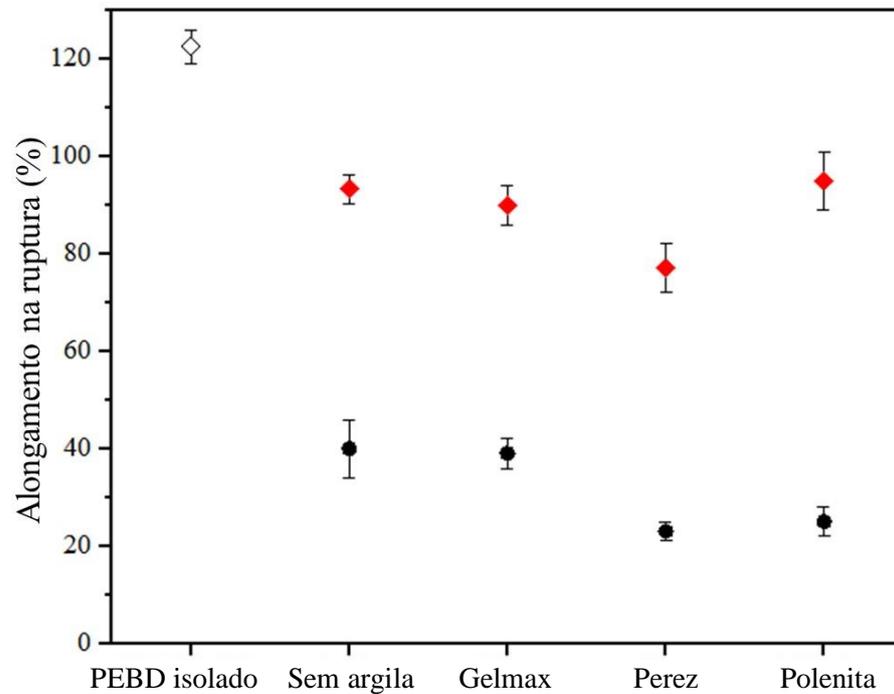
Figura 49 - Alongamento na ruptura para composições de PEBD com 5% de argila: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

Não se observa grandes modificações em comparação com PEBD isolado e o PEBD isolado tratado termicamente (PEBD415). Entretanto, a presença das argilas Verde, Bentonita, Perez e Polenita causou reduções significativas do alongamento na ruptura do PEBD após tratamento térmico, atingindo valores entre 56 e 76%. Por outro lado, a presença da argila Gelmax durante o alterou de forma menos expressiva esta propriedade, mantendo-se em 323%. A Figura 50 apresenta os resultados de alongamento na ruptura para as blendas processadas com 5 e 30% PP e respectivas incorporações de argilas.

Figura 50 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).



Fonte: própria da autora.

O alongamento na ruptura encontrado para o PEBD pós-industrial (123%), é coerente com valores encontrados para esse polímero em outras literaturas (CAMARGO, 2018). Observa-se que houve diminuição da capacidade de alongamento na ruptura em função do aumento da fração mássica de PP nas composições processadas, reduzindo a capacidade de alongamento em 30% para a composição PE-5PP e 83% para a composição PE-30PP em relação ao PEBD isolado.

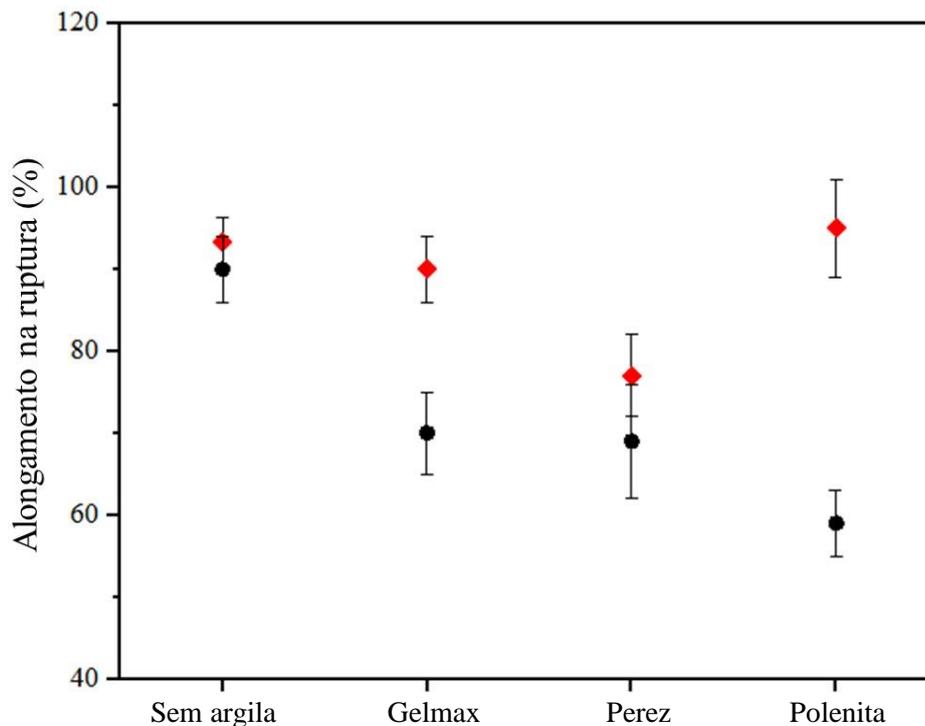
Não foram verificadas modificações significativas para as composições de 5% de PP incorporadas com as argilas Gelmax (PE-5PP-Gelmax) e Polenita (PE-5PP-Polenita). A incorporação da argila Perez (PE-5PP-Perez), no entanto, provocou redução da capacidade de alongamento em 16% em relação a composição PE-5PP.

Para as composições com fração mássica de 30% de PP, não foram verificadas mudanças significativas com a incorporação da argila Gelmax (PE-30PP-Gelmax) em relação à blenda PE-30PP isolada. Já as composições contendo as argilas Perez (PE-30PP-

Perez) e Polenita (PE-30PP-Polenita), apresentaram modificações significativas, reduzindo a capacidade de alongamento em 17 e 15%, respectivamente.

A Figura 51 apresenta os resultados de alongamento na ruptura para as blendas com 5% PP, contendo argilas e após tratamento térmico.

Figura 51 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).



Fonte: própria da autora.

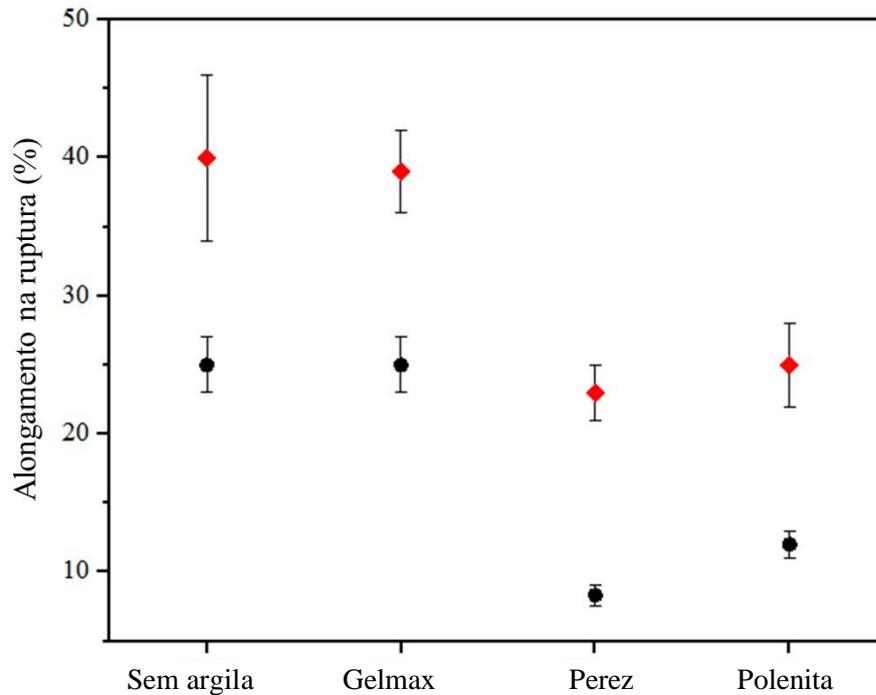
A blenda PE-5PP apresenta sutil diminuição na capacidade de alongamento na ruptura após tratamento térmico, indicando que, nesse patamar de temperatura, ocorrem pequenas modificações nas cadeias poliméricas mesmo sem a incorporação de argilas com atividades catalíticas. Após tratamento térmico houve redução de 3% em relação a blenda não tratada.

Todas as blendas PE/PP incorporadas com argilas apresentaram redução de alongamento após tratamento térmico em relação à composição PE-5PP415. A incorporação da argila Polenita (PE-5PP-Polenita415) apresentou maior modificação com ativação térmica, reduzindo a capacidade de alongamento em 31%. A incorporação das argilas

Gelmax (PE-5PP-Gelmax415) e Perez (PE-5PP-Perez415) provocou comportamentos similares no material, reduzindo alongamento na ruptura, em relação ao PE-5PP415, em 20 e 21 %, respectivamente.

A Figura 52 apresenta os valores de alongamento na ruptura para blendas com teor de 30% de PP, contendo diferentes argilas e após tratamento térmico.

Figura 52 - Alongamento na ruptura para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (●).



Fonte: própria da autora.

A blenda PE-30PP apresenta significativa redução no alongamento após tratamento térmico, provocando redução de 15% para essa propriedade mecânica. Este resultado também sugere que haja fragmentação das cadeias poliméricas, sobretudo do polipropileno, sem a utilização de agentes catalisadores, sendo um mecanismo favorecido somente com exposição à temperatura.

Para as blendas com fração mássica de 30% de PP contendo argilas, não foram verificadas modificações com a incorporação da argila Gelmax após tratamento térmico (PE-30PP-Gelmax415). A incorporação da argila Perez resultou em significativas modificações após tratamento térmico, evidenciando a propensão de atividade catalítica para essa argila com a proporção mássica de PP de 30%. Para essa composição (PE-30PP-Perez415), houve redução de 16,7% de alongamento na ruptura, indicando possibilidade de fragmentação das

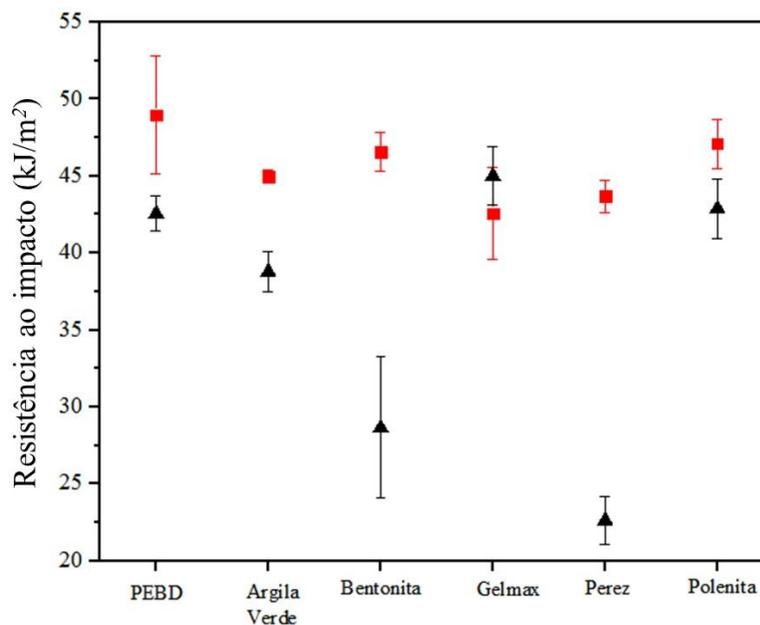
cadeias, sendo a maior modificação entre todas as argilas incorporadas para as composições com 30% de PP. Embora menos significativa, a incorporação da argila Polenita também provocou modificações após tratamento térmico, reduzindo o alongamento na ruptura em 13% em relação a blenda PE-30PP isolada.

6.5 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais importantes avaliadas em materiais poliméricos. Tal propriedade expressa a capacidade do material em suportar, de forma resistente, solicitações de choques (CANEVAROLO JR., 2007).

A Figura 53 apresenta os resultados obtidos a partir do ensaio de resistência ao impacto das composições de PEBD pós-consumo incorporadas com 5 % de argila.

Figura 53 - Resistência ao impacto para o PEBD contendo diferentes argilas não tratadas (♦) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para todas as composições de PEBD com diferentes argilas em teor de 5% em massa.

Tabela 19 - Resistência ao impacto para as composições de PEBD pós-consumo com argilas.

Amostra	Resistência ao impacto (kJ/m²)
PEBD	49 ± 4
PE+Argila Verde	45,0 ± 0,4
PE+Bentonita	47 ± 1
PE+Gelmax	43 ± 2
PE+Perez	44 ± 3
PE+Polenita	47 ± 1
PEBD415	43 ± 1
PE+Argila Verde415	39 ± 1
PE+Bentonita415	29 ± 5
PE+Gelmax415	45 ± 2
PE+Perez415	23 ± 2
PE+Polenita415	43 ± 2

Fonte: própria da autora.

Para as composições processadas, nota-se que as incorporações de argilas modificaram a resistência ao impacto em relação ao polímero isolado. As incorporações das argilas Gelmax, Perez e argila Verde, provocaram maiores modificações, reduzindo a resistência ao impacto em 6, 5 e 4 kJ/m² em relação ao PEBD, respectivamente. Para as argilas Bentonita e Polenita, observa-se redução menos significativa, reduzindo a resistência ao impacto em 2 kJ/m², em relação ao PEBD isolado, para ambas composições.

Os resultados obtidos demonstram que, após o tratamento térmico, com exceção da composição incorporada com a argila Gelmax, todas as composições sofreram redução de propriedade, diminuindo a resistência ao impacto. Para o tratamento térmico do PEBD isolado (PEBD415), nota-se redução em 6 kJ/m² em relação ao PEBD não tratado termicamente. A composição incorporada com argila Perez e tratada termicamente (PE/Perez415) apresentou maior modificação em relação ao PEBD415, reduzindo a resistência ao impacto em 20 kJ/m². O tratamento térmico nas composições incorporadas com as argilas Bentonita (PE/Bentonita415) e Verde (PE/Verde415) reduziu as resistências em 6 e 4% em relação ao tratamento térmico no PEBD isolado (PEBD415), respectivamente. Não foram verificadas modificações após tratamento térmico da composição incorporada

com argila Polenita. A argila Gelmax apresentou comportamento anômalo as demais composições, aumentando a resistência ao impacto após tratamento térmico. Sugere-se que a incorporação dessa argila possua grande ação catalítica, com fragmentação de cadeias em alta intensidade, concedendo-as mobilidade de forma que possam se rearranjar.

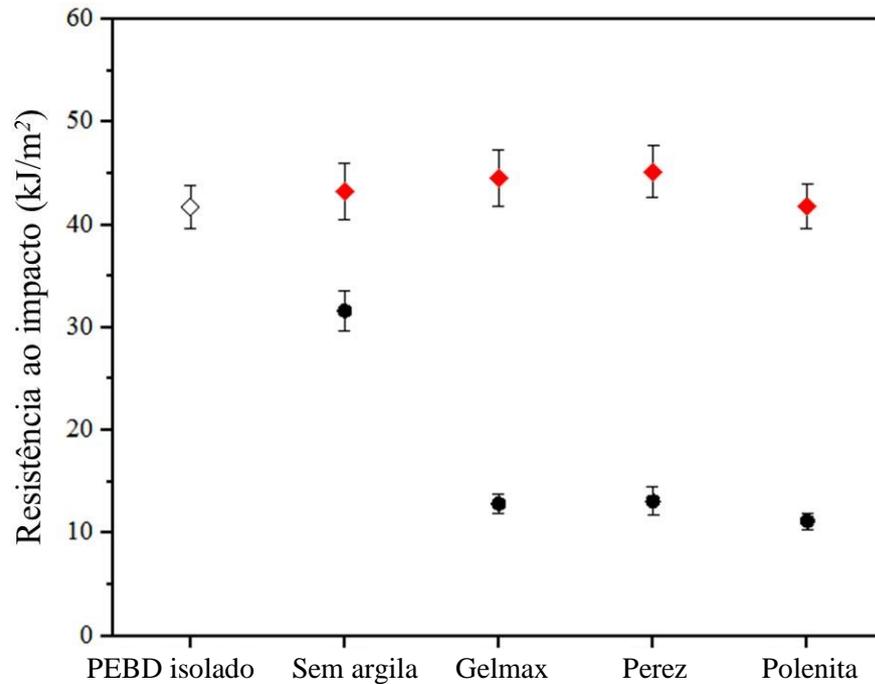
A Tabela 20 apresenta todos os resultados obtidos para blendas processadas na segunda etapa do projeto. A Figura 54 apresenta os resultados obtidos para a análise de resistência ao impacto das blendas processadas com PEBD pós-industrial, com 5 e 30 % de teor de PP, e respectivas incorporações de 5 % de argila.

Tabela 20 - Resistência ao impacto para blendas PE/PP com diferentes argilas e teores de 5 e 30% em massa de PP.

Amostra	Resistência ao impacto (kJ/m²)
PEBD	42 ± 2
PE-5PP	43 ± 3
PE-30PP	32 ± 2
PE-5PP-Gelmax	45 ± 3
PE-30PP-Gelmax	13 ± 1
PE-5PP-Perez	45 ± 3
PE-30PP-Perez	13 ± 1
PE-5PP-Polenita	42 ± 2
PE-30PP-Polenita	11 ± 1
PE-5PP415	50 ± 3
PE-30PP415	14,8 ± 0,5
PE-5PP-Gelmax415	12 ± 2
PE-30PP-Gelmax415	8,6 ± 0,5
PE-5PP-Perez415	21 ± 2
PE-30PP-Perez415	3 ± 1
PE-5PP-Polenita415	12 ± 1
PE-30PP-Polenita415	6 ± 1

Fonte: própria da autora.

Figura 54 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor em massa de PP de: 5% (♦) e 30% (●).

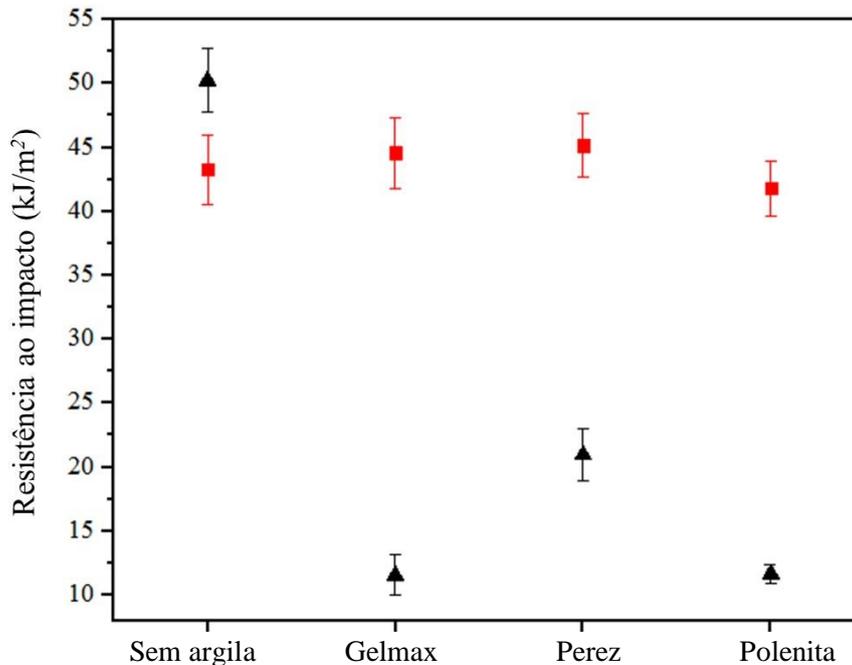


Fonte: própria da autora.

Nos resultados de resistência ao impacto obtidos para as blendas processadas com PEBD pós-industrial e frações mássica de 5% de PP, não são verificadas grandes modificações nas propriedades de resistência ao impacto. Observa-se, no entanto, diminuição da resistência ao impacto com aumento da fração mássica do PP nas composições. Para a blenda com 30% de PP (PE-30PP), houve redução de 10 kJ/m² em comparação a composição PE-5PP.

As blendas com frações mássicas de 30 % de PP e presença das argilas Gelmax (PE-30PP-Gelmax), Perez (PE-30PP-Perez) e Polenita (PE-30PP-Polenita), apresentaram redução significativa de resistência de impacto em relação à composição sem incorporação de argila (PE-30PP), indicando que além da redução causada pela adição do homopolímero rígido como PP, as argilas também atuam promovendo modificações estruturais no material. As argilas Gelmax, Perez e Polenita incorporadas nas blendas com 30 % de fração mássica de PP, reduziram a resistência ao impacto do material em aproximadamente 42 % em relação à blenda com mesma proporção mássica e tratamento térmico (PE-30PP415). A Figura 55 apresenta os resultados de resistência ao impacto para as composições com teor de 5 % de PP, incorporações de argilas e tratadas termicamente.

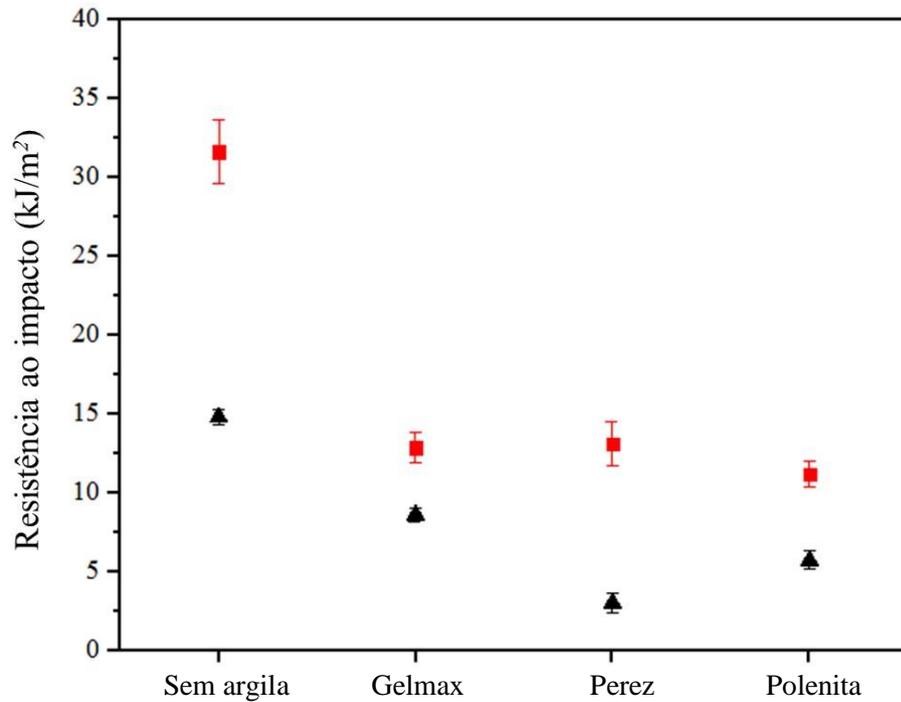
Figura 55 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com 5% em massa de PP: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

Comparando as blendas com 5% de PP, em presença das argilas com e sem tratamento térmico, nota-se que a composição PE-5PP apresentou modificações nas propriedades, resultando em aumento de 8 kJ/m² após tratamento térmico. Já as blendas contendo as argilas Gelmax, Perez e Polenita apresentaram comportamento contrário, não favorecendo a resistência ao impacto após tratamento térmico. As composições incorporadas com as argilas Gelmax e Polenita apresentaram maiores modificações após tratamento térmico, reduzindo a resistência ao impacto em 38 kJ/m², em relação a composição PE-5PP415, em ambos os casos. A composição incorporada com argila Perez apresentou modificações menos significativas, reduzindo a resistência ao impacto em 29 kJ/m² em relação a blanda de 5% de PP tratada termicamente. A Figura 56 apresenta os resultados de resistência ao impacto para as blendas processadas com teor de 30% de PP, respectivas incorporações das argilas, tratadas e não-tratadas termicamente.

Figura 56 - Resistência ao impacto para as blendas PE/PP com 30% em massa de PP: não tratadas (■) e tratadas termicamente a 415°C (▲).



Fonte: própria da autora.

Os resultados de resistência ao impacto para as blendas contendo 30% de PP indicam, de forma geral, que a resistência ao impacto é reduzida após tratamento térmico. A blenda PE-30PP teve redução na resistência ao impacto em 17 kJ/m² após emprego do tratamento térmico (PE-30PP415). Para as composições contendo argilas, a incorporação da argila Perez apresentou maior modificação de propriedade, reduzindo a resistência ao impacto em 29 kJ/m² em comparação à blenda sem incorporação de argilas e tratada termicamente. As incorporações das argilas Gelmax e Polenita também apresentaram mudanças significativas, reduzindo a resistência ao impacto em 23 e 26 kJ/m², respectivamente.

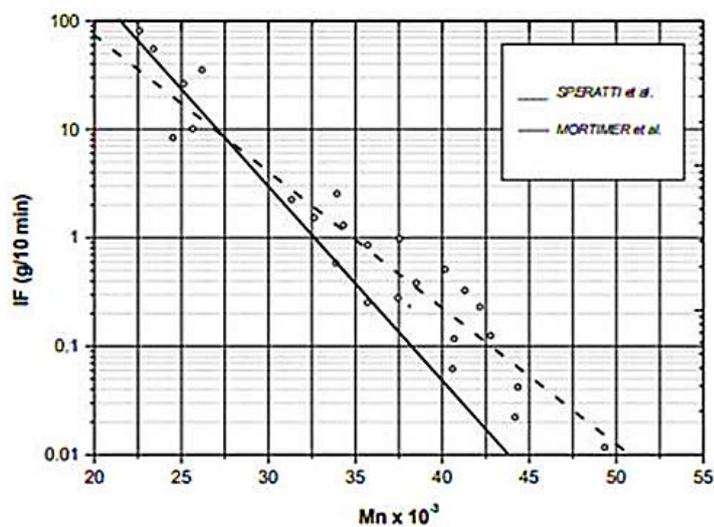
6.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Segundo a norma ASTM D1238, o índice de fluidez (MFI) pode ser definido como a taxa de extrusão de um material plástico fundido através de um capilar de diâmetro específico, em determinadas condições de pressão e temperatura. Trata-se de um teste

extremamente útil para o controle de qualidade de termoplásticos, e que é influenciado por fatores como a estrutura molecular, massa molar, entre outros (PINTO, 2002).

Estudos sobre às interações relacionadas ao escoamento de termoplásticos são desenvolvidos há muitos anos. *Mortimer e Shenoy et al*, citado por Pinto, 2002, estabeleceu uma correlação entre a fluidez e a massa molar média entre vários polietilenos de baixa densidade (Figura 57). Pode-se observar que altos valores de índice de fluidez, correlaciona-se com pequenos tamanhos de massas molares, de forma inversamente proporcional.

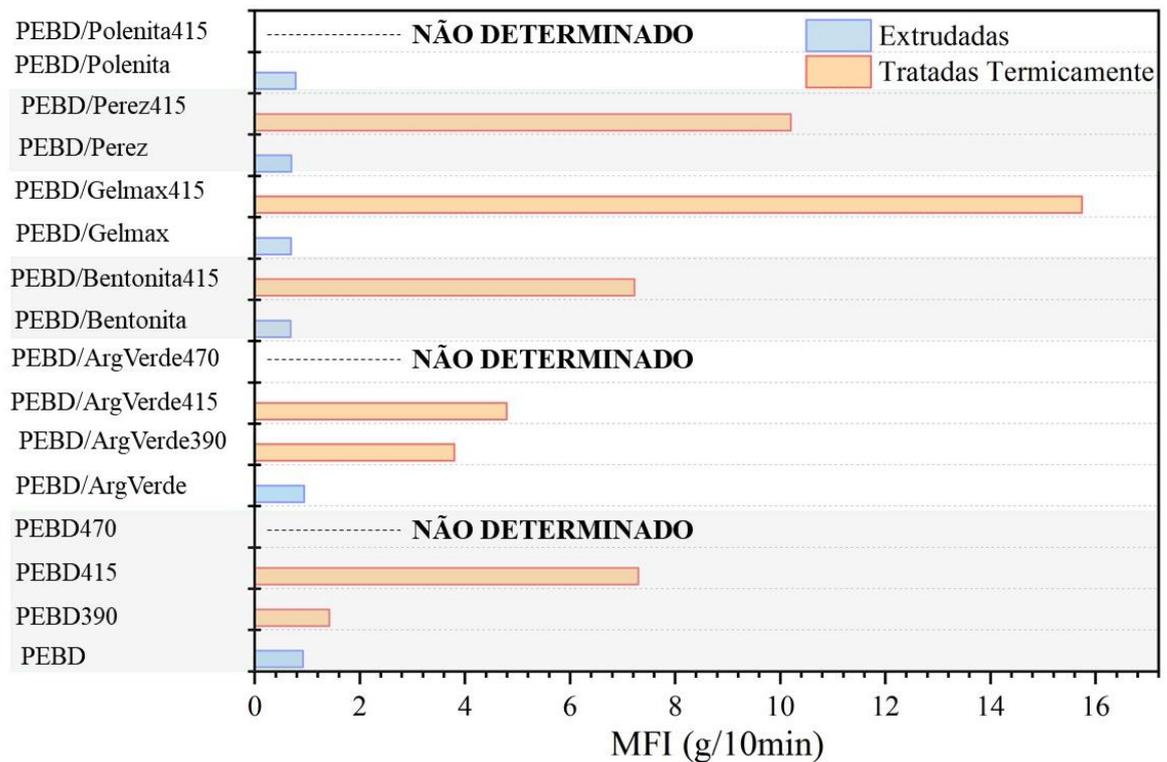
Figura 57 - Variação do índice de fluidez de polietilenos com relação à massa molar.



Fonte: (Pinto, 2002).

Os resultados de índice de fluidez obtidos das amostras extrudadas, e após o tratamento térmico são apresentados na Figura 58 e Tabelas 21 e 22. Os principais mecanismos de degradação de polímeros ocorrem a partir de cisão de cadeias, transformando-as em cadeias menores. A ativação, para que esses mecanismos de degradação aconteçam, se dá por meio da presença de centros ativos nos catalisadores presentes no meio reacional. Outro fator relevante para que o processo de cisão ocorra é a temperatura (OLIVEIRA, 2016; PAOLI, 2008).

Figura 58 - Índice de fluidez para as composições extrudadas e tratadas termicamente.



Fonte: própria da autora.

Os polímeros são compostos por átomos com energias de dissociação relativamente baixas, favorecendo-as a serem quebradas quando expostas a energias, iguais ou superiores a suas energias de ligação, na forma de aquecimento (PAOLI, 2008). Entre as amostras processadas em três diferentes temperaturas (390, 415e 470°C), pode-se perceber aumento gradativo no índice de fluidez em relação ao aumento de temperatura, correspondendo, de acordo com as previsões de *Mortimer* e *Shenoy*, com a diminuição da massa molar média desses materiais estudados. Vale ressaltar a impossibilidade de constatação de dados para as amostras PEBD470 e PE/ArgilaVerde470, visto que o alto gradiente de temperatura empregado propiciou de maneira muito eficaz o processo de fragmentação, originando ceras com altíssimo ponto de amolecimento, e escoamento elevado quando expostas a altas temperaturas.

Tabela 21 - Resultados de índice de fluidez para as amostras extrudadas.

Composições	MFI (g/10min)
PEBD	0,92 ± 0,01
PEBD/ArgilaVerde	0,94 ± 0,02
PEBD/Bentonita	0,68 ± 0,01
PEBD/Gelmax	0,69 ± 0,02
PEBD/Perez	0,70 ± 0,02
PEBD/Polenita	0,78 ± 0,02

Fonte: própria da autora.

Tabela 22 - Índice de fluidez para as composições tratadas termicamente.

Composições Tratadas Termicamente	
Amostra	MFI (g/10min)
PEBD390	1,4 ± 0,08
PEBD415	7 ± 0,3
PEBD470	-
PEBD/ArgilaVerde390	4 ± 0,1
PEBD/ArgilaVerde415	5 ± 0,2
PEBD/ArgilaVerde470	-
PEBD/Bentonita415	7 ± 0,3
PEBD/Gelmax415	16 ± 0,4
PEBD/Perez415	10 ± 0,4
PEBD/Polenita415	-

Fonte: própria da autora.

Na comparação entre o resíduo de PEBD e o respectivo polímero contendo argila Verde, verifica-se que para PEBD390 o índice de fluidez é 1,46 g/10 min, enquanto no PEBD/ArgilaVerde390 o índice passa para 3,80 g/10 min. Pela análise destes valores seria possível concluir que a Argila Verde catalisa a fragmentação do PEBD, levando ao aumento do índice de fluidez do material, visto que ambos materiais apresentam valores similares de MFI antes do tratamento térmico (Tabela 21). Entretanto, na comparação entre as amostras tratadas a 415 °C, nota-se que o PEBD415 apresentou MFI em 7,30 g/10 min., enquanto para

o PEBD/ArgilaVerde415 o aumento foi menos significativo, passando para 4,79 g/10min. Esse resultado pode sugerir que a Argila Verde, além catalisar a quebra das cadeias poliméricas do PEBD, pode também favorecer a recombinação molecular do polímero, compensando o efeito de diminuição de massa molar no processo.

A argila Bentonita apresentou pouca efetividade na mudança de MFI do PEBD. Por outro lado, a argila Perez e, sobretudo, a argila Gelmax foram muito efetivas na fragmentação molecular do PEBD, conduzindo a MFI de 10, 20 e 15, 74 g/10min., respectivamente. Embora não determinada, a composição PEBD/Polenita415 apresentou-se como a incorporação mais promissora para a fragmentação molecular do PEBD, visto que seu escoamento foi elevado ao ponto de inviabilizar a execução da análise. O tempo de corte ideal para essa composição seria de aproximadamente 1 segundo, impossibilitando, por limitações do operador e aumento significativo de erros, a determinação dos resultados. A Tabela 23 apresenta os resultados para as blendas processadas na segunda etapa do projeto. A Figura 59 apresenta os resultados obtidos para as blendas, não-tratadas termicamente, processadas na segunda etapa desse projeto.

Tabela 23 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP.

Amostra	MFI (g/10min)
PEBD	0,39 ± 0,01
PE-5PP	0,41 ± 0,01
PE-5PP-Gelmax	0,501 ± 0,004
PE-5PP-Perez	0,49 ± 0,02
PE-5PP-Polenita	0,66 ± 0,02
PE-30PP	0,59 ± 0,01
PE-30PP-Gelmax	0,70 ± 0,01
PE-30PP-Perez	0,79 ± 0,06
PE-30PP-Polenita	0,71 ± 0,02

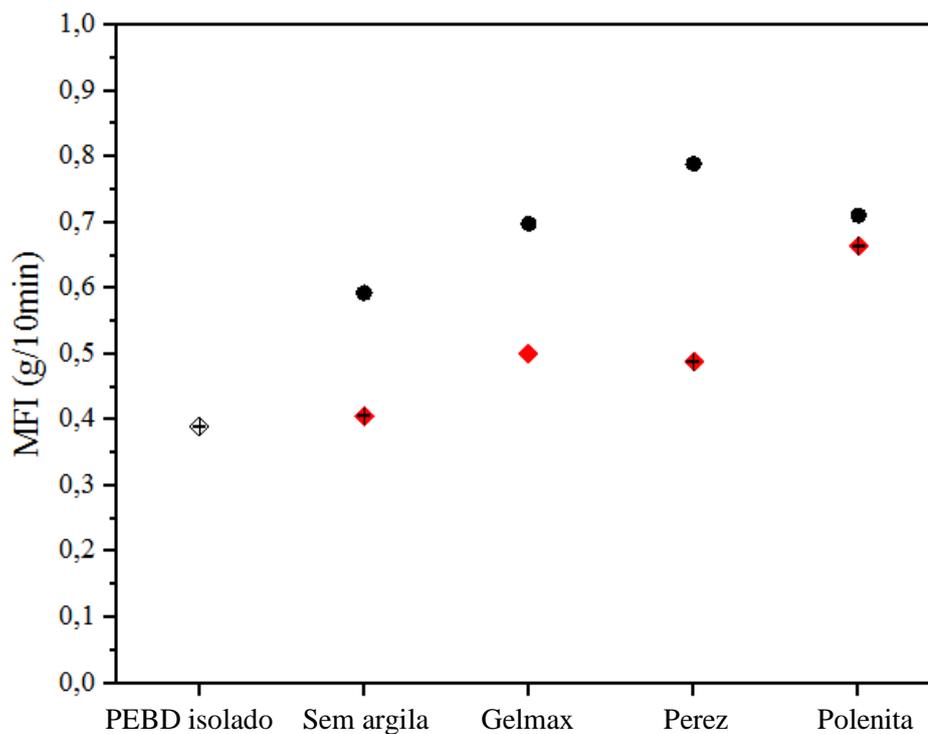
Fonte: própria da autora.

Tabela 24 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP tratadas termicamente.

Amostra	MFI (g/10min)
PEBD415	0,71 ± 0,01
PE-5PP415	0,38 ± 0,01
PE-5PP-Gelmax415	12,4 ± 0,5
PE-5PP-Perez415	1,18 ± 0,1
PE-5PP-Polenita415	5,99 ± 0,01
PE-30PP415	0,91 ± 0,01
PE-30PP-Gelmax415	1,49 ± 0,03
PE-30PP-Perez415	5,0 ± 0,3
PE-30PP-Polenita415	2,14 ± 0,05

Fonte: própria da autora.

Figura 59 - Índice de fluidez para as blendas PEBD/PP com diferentes argilas incorporadas e com teor de em massa de PP de 5% (♦) e 30% (●).

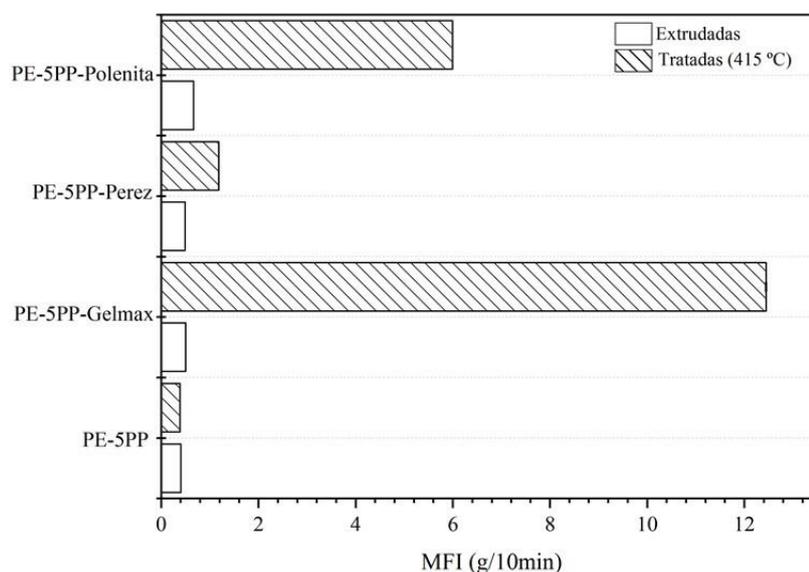


Fonte: própria da autora.

As blendas processadas, com proporções de 5 e 30% de PP e incorporadas com argilas Gelmax e Perez, apresentaram comportamentos similares, provocando o aumento do índice de fluidez em função do aumento da proporção mássica de PP na composição. Essas argilas apresentaram indícios de atividade catalítica, favorecendo a fragmentação das cadeias ainda no processo de extrusão, visto que é verificado o aumento do índice de fluidez para essas blendas incorporadas com argilas em relação às blendas sem incorporação. Verifica-se que as modificações provocadas pela incorporação da argila Gelmax nas blendas com proporções de 5 (PE-5PP-Gelmax) e 30% (PE-30PP-Gelmax) tiveram valores similares, aumentando em 0,0947 e 0,105g/10min o índice de fluidez em relação as blendas PE-5PP e PE-30PP, respectivamente. Para as blendas incorporadas com argila Perez, houve acréscimo de 0,0827 e 0,1961 g/10min no índice de fluidez em relação as blendas PE-5PP e PE-30PP, respectivamente.

Em comparação a todas as blendas com proporção de 5% de PP, a incorporação da argila Polenita (PE-5PP-Polenita) apresentou o maior resultado de índice de fluidez (0,664g/10min). Não foi verificado, no entanto, a mesma reprodutividade de comportamento para blenda PE-30PP-Polenita verificando menor atividade catalítica para a blenda com essa proporção de PP. A Figura 60 apresenta os resultados de índice de fluidez para as blendas com 5% de PP, incorporadas com argilas e tratada termicamente.

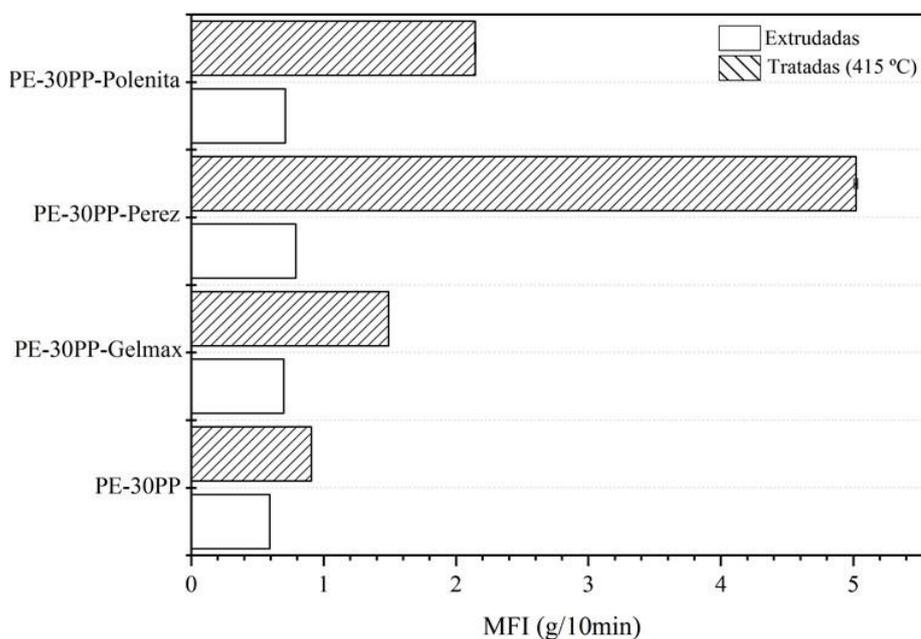
Figura 60 - Índice de fluidez para as blendas com 5% de PP tratadas e não tratadas termicamente.



Fonte: própria da autora.

Os resultados demonstram que o tratamento térmico não favorece o aumento do índice de fluidez para a blenda sem incorporação de argila (PE-5PP). As blendas incorporadas com argilas Gelmax, Perez e Polenita apresentaram significativo aumento do índice de fluidez após tratamento, evidenciando que a incorporação dessas argilas, quando ativadas termicamente, podem provocar modificações com indícios de diminuição de massa molar dos polímeros. Verifica-se que na composição PE-5PP415, o índice de fluidez é 0,39 g/10 min, enquanto na PE-5PP-Perez415 e PE-5PP-Polenita415 o índice passa para 1,18 e 5,99 g/10 min. Sobretudo, a incorporação da argila Gelmax, após tratamento térmico, mostrou modificações mais significativas, resultando no índice de fluidez de 12,45g/10min. A Figura 61 apresenta os resultados obtidos para as blendas com 30% de proporção de PP, tratadas e não tratadas termicamente.

Figura 61 - Índice de fluidez para as blendas com 30% de PP tratadas e não tratadas termicamente.



Fonte: própria da autora.

Os resultados obtidos para as blendas processadas com 30% de PP, demonstram que o tratamento térmico atua de forma mais significativa nessa composição, em relação as blendas processadas com 5% de PP. Esse fato pode ocorrer devido a maior presença do homopolímero PP, que, pela presença dos grupos metila, favorecem os mecanismos de fragmentação molecular pela presença de carbonos terciários. Além disso, notou-se que a

incorporação das argilas Gelmax, Perez e Polenita atuam promovendo ainda mais o aumento do índice de fluidez, com indícios de favorecimento à fragmentação molecular em relação à blenda PE-30PP415. Os resultados de índice de fluidez apresentados para composições com incorporação das argilas, no entanto, foram relativamente menores em relação às blendas processadas com 5% de PP, indicando que apesar do favorecimento de fragmentação molecular em função da presença de carbonos terciários, as argilas também podem atuar favorecendo a recombinação de cadeias em presença de maiores proporções de PP.

Verifica-se que na composição PE-30PP415, o índice de fluidez é 0,91 g/10 min, enquanto na PE-30PP-Gelmax415 e PE-30PP-Polenita415 o índice passa para 1,49 e 2,14 g/10 min, respectivamente. Para as blendas com proporção de 30%, a incorporação da argila Perez apresentou efeitos mais significativos, com índice de fluidez de 5,02g/10min.

6.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é a técnica comumente utilizada para identificação da composição química de materiais poliméricos. Tal identificação é possível devido às interações existentes entre luz e a matéria, que, provoca movimentos vibracionais específicos nas ligações químicas presentes no material analisado, por meio do processo de absorção de energia (CANEVAROLO JR., 2007; GRILLO, 2016; PAOLI, 2008). A Tabela 25 apresenta as bandas de absorção atribuídas ao polietileno.

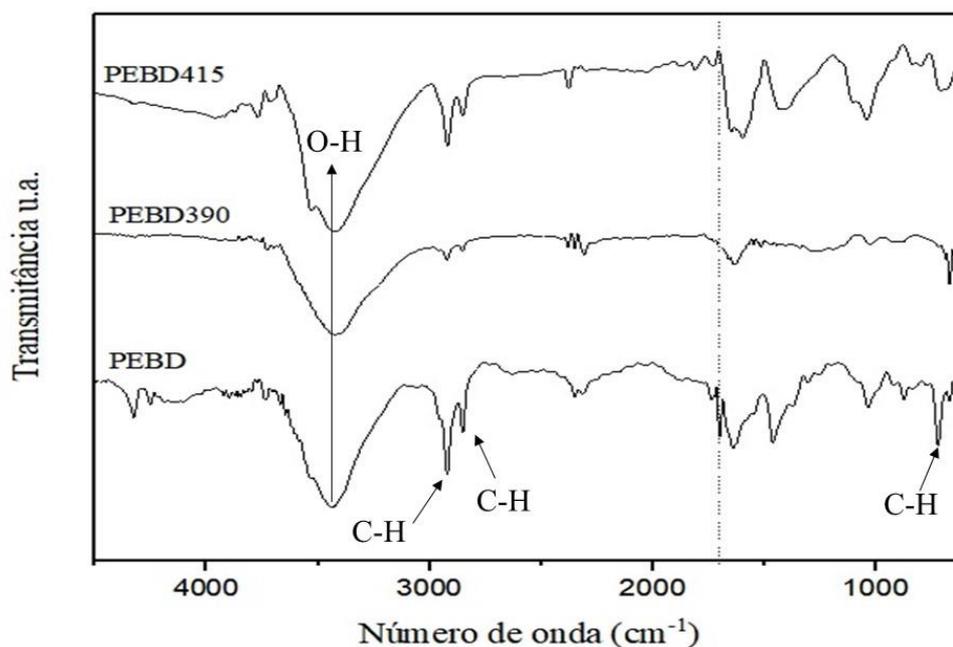
Tabela 25 - Bandas de absorção características para o polietileno.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais correspondentes	Modos vibracionais
3000	C-H (CH ₂)	Estiramento assimétrico
2840	C-H (CH ₂)	Estiramento simétrico
1500-1400	C-H (CH ₂)	Deformação simétrica
1465	C-H (CH ₂)	Deformação angular
720	C-H (CH ₂)	Deformação angular

Fonte: (GRILLO, 2016; OLIVEIRA, 2016)

A Figura 62 apresenta os espectros de FTIR para as amostras de PEBD pós-consumo processadas na primeira etapa deste trabalho. Observa-se bandas características de absorção em torno de 3000 e 2840 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H (CH_2) presentes na macromolécula. Em 1457 cm^{-1} são observadas bandas de absorção relacionadas às vibrações de deformação angulares das ligações C-H (CH_2), correspondendo à parte amorfa do material analisado (GRILLO, 2016b; OLIVEIRA, 2016; SILVERSTEINS; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Observa-se também bandas em 727 cm^{-1} , associadas às deformações angulares correspondente à fase amorfa do material (OLIVEIRA, 2016; SILVERSTEINS; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 62 - Espectros FTIR para as amostras de PEBD, PEBD390 e PEBD415.

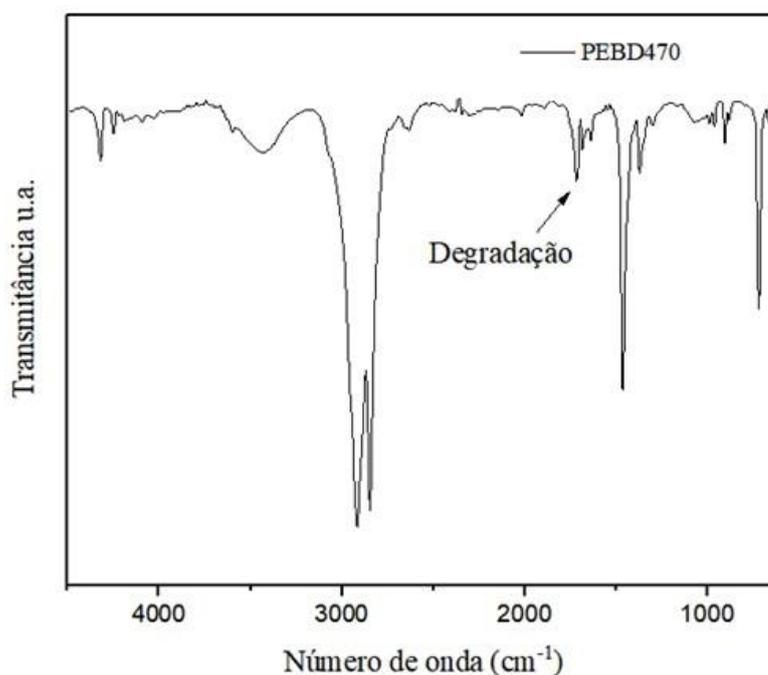


Fonte: própria da autora.

São observadas ainda bandas de absorção em torno de 3500 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento da ligação O-H (LAMPMAN et al., 2010). Sabe-se que grupos hidroxílicos não integram a estrutura química de poliolefinas. Atribui-se a existência dessas bandas de energia a possíveis contaminações inerentes ao material, visto que se trata de resíduos de polímeros pós-consumo, aditivos presentes na composição do material ou umidade residual durante a execução da análise.

Sabe-se que durante o processo de degradação de poliolefinas ocorrem inúmeras reações, que originam a formação de novas estruturas ao material, sendo os principais os hidroperóxidos e cetonas. Bandas em torno de 1700 cm^{-1} são características de ligações C=O e não são verificadas em poliolefinas não degradadas. Entretanto, processos de degradação oxidativa do PEBD podem levar à formação de carbonilas (C=O). Desta forma, pode-se então acompanhar o processo de degradação de poliolefinas por meio da medição de espectros FTIR (KUMANAYAKA; PARTHASARATHY; JOLLANDS, 2010; PAOLI, 2008). A Figura 63 mostra o espectro obtido para a amostra PEBD470. Pode-se observar que a exposição térmica a 470°C atribuiu ao espectro do material bandas de absorção em torno de 1700 cm^{-1} , evidenciando que esse patamar de temperatura não é apropriado para o processo de tratamento térmico.

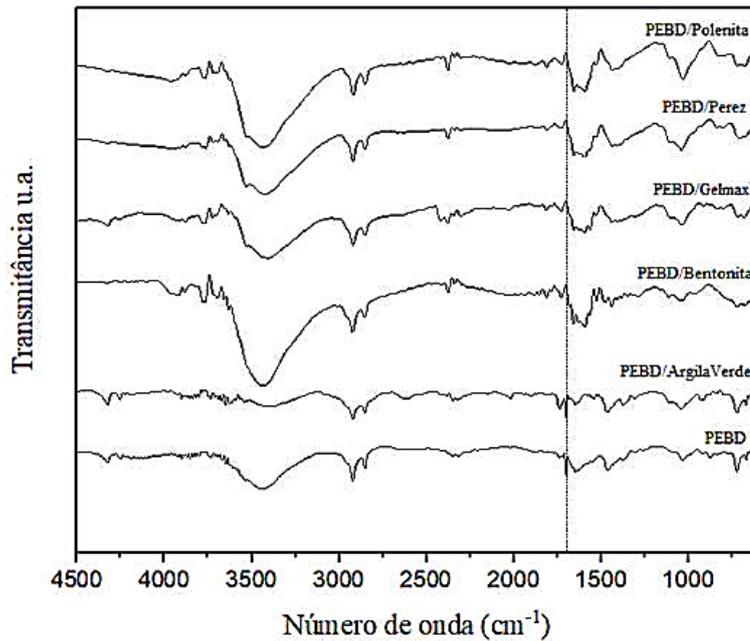
Figura 63 - Espectro de FTIR para a amostra PEBD470.



Fonte: própria da autora.

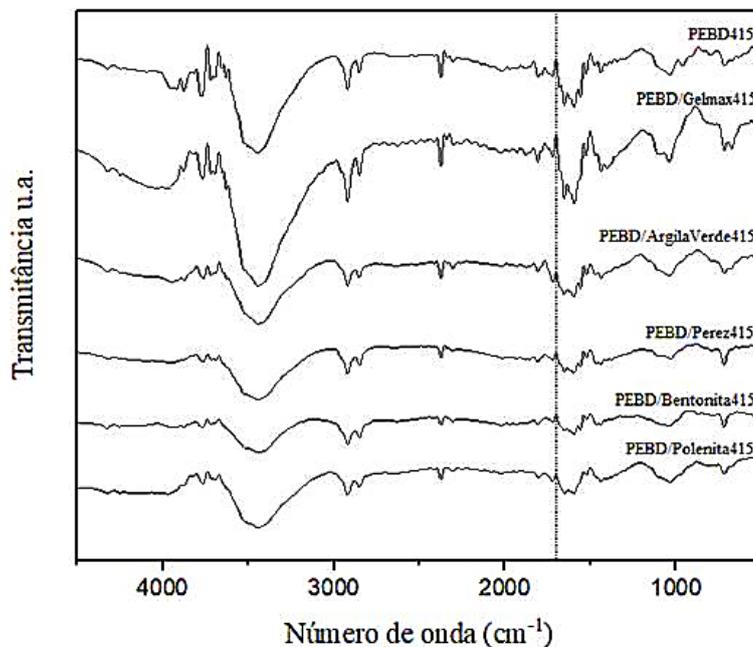
As Figuras 64 e 65 apresentam os espectros obtidos para as composições poliméricas contendo argilas, e as composições correspondentes tratadas termicamente a 415°C , respectivamente. Observa-se o pronunciamento de uma banda um pouco abaixo de 1700 cm^{-1} para as composições contendo as argilas Bentonita, Gelmax, Perez e Polenita que pode estar relacionada à presença de carbonila nos materiais.

Figura 64 - Espectros de FTIR o PEBD pós-consumo contendo argilas.



Fonte: própria da autora.

Figura 65 - Espectros de FTIR do PEBD pós-consumo contendo argilas e tratamento térmico a 415°C.

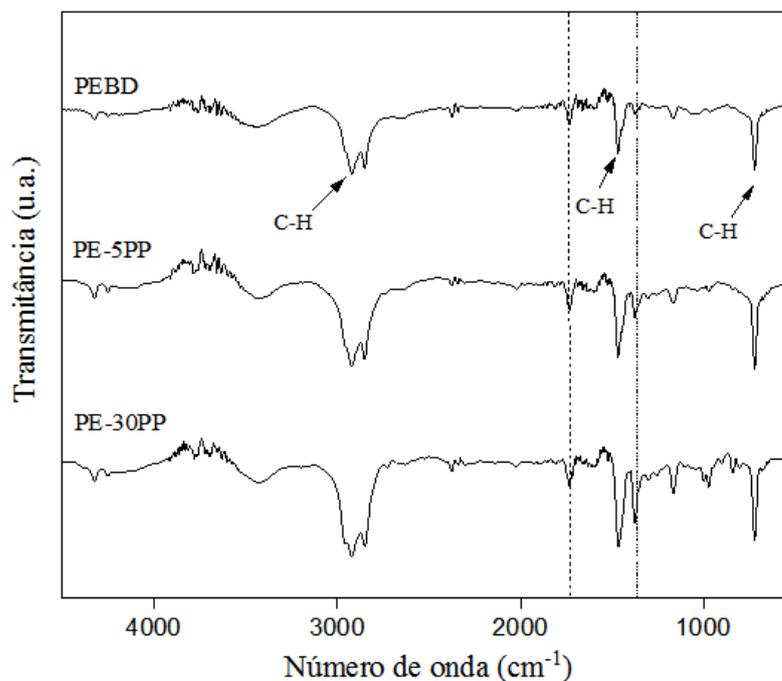


Fonte: própria da autora.

A Figura 66 apresenta os espectros de FTIR obtidos para o PEBD pós-industrial e blends com teores de 5 e 30% de PP. Nos espectros obtidos, são verificadas bandas em 3000 e 2840 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H,

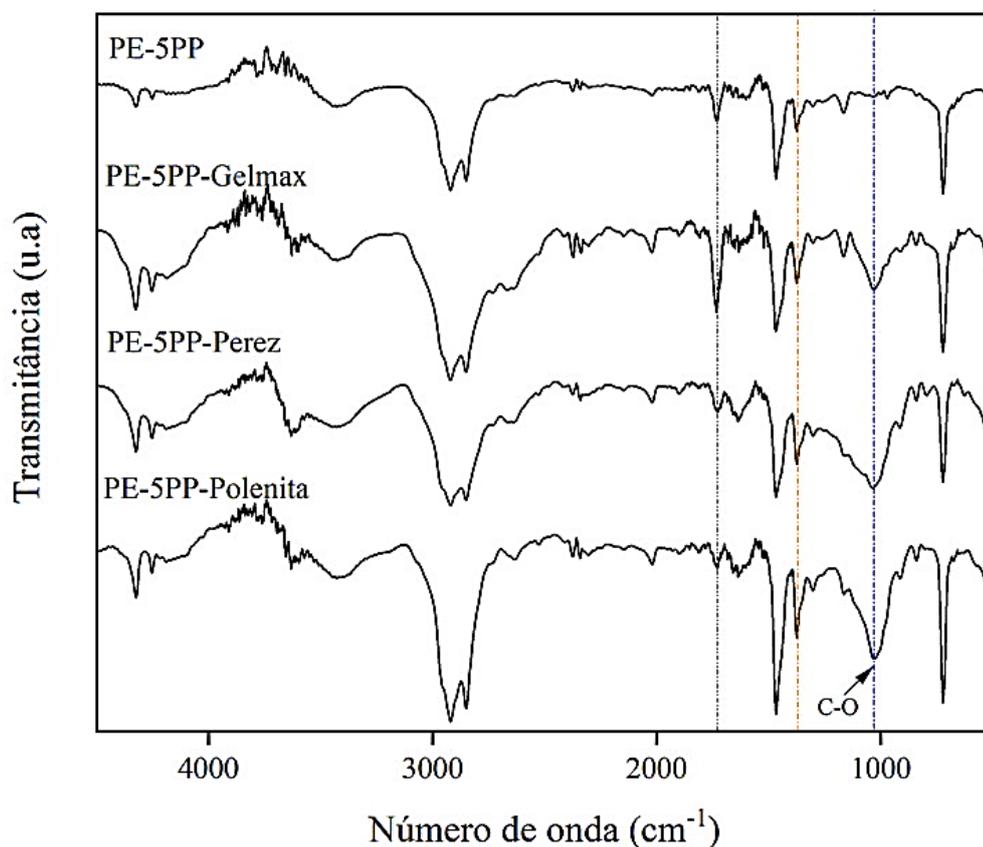
respectivamente. Os espectros apresentam bandas bem nítidas em 727 cm^{-1} correspondentes a deformação angular para esse mesmo tipo de ligação (GRILLO, 2016; SILVERSTEINS; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Para as blendas com teores de 5 e 30% de PP observa-se a presença de bandas em 1365 cm^{-1} . Trata-se de uma banda exclusiva do PP, relacionada à deformação angular do grupo metila presente neste homopolímero. Pode-se notar ainda o aumento da intensidade dessa com o aumento do teor de PP na composição (CAMARGO, 2018). Para as composições apresentadas, verificam-se ainda bandas com baixa intensidade em torno de 1730 cm^{-1} , que podem estar relacionadas com o grau de degradação do material (PAOLI, 2008). A Figura 67 apresenta os espectros de FTIR obtidos para as blendas de PEBD com teor em massa de 5% de PP, com a incorporação das argilas Gelmax, Perez e Polenita.

Figura 66 - Espectros FTIR para PEBD pós-industrial e blendas com teores de 5 (PE-5PP) e 30% (PE-30PP) de PP.



Fonte: própria da autora.

Figura 67 - Espectros de FTIR para as blendas com teor em massa de 5% de PP e respectivas incorporações das argilas Gelmax, Perez e Polenita.

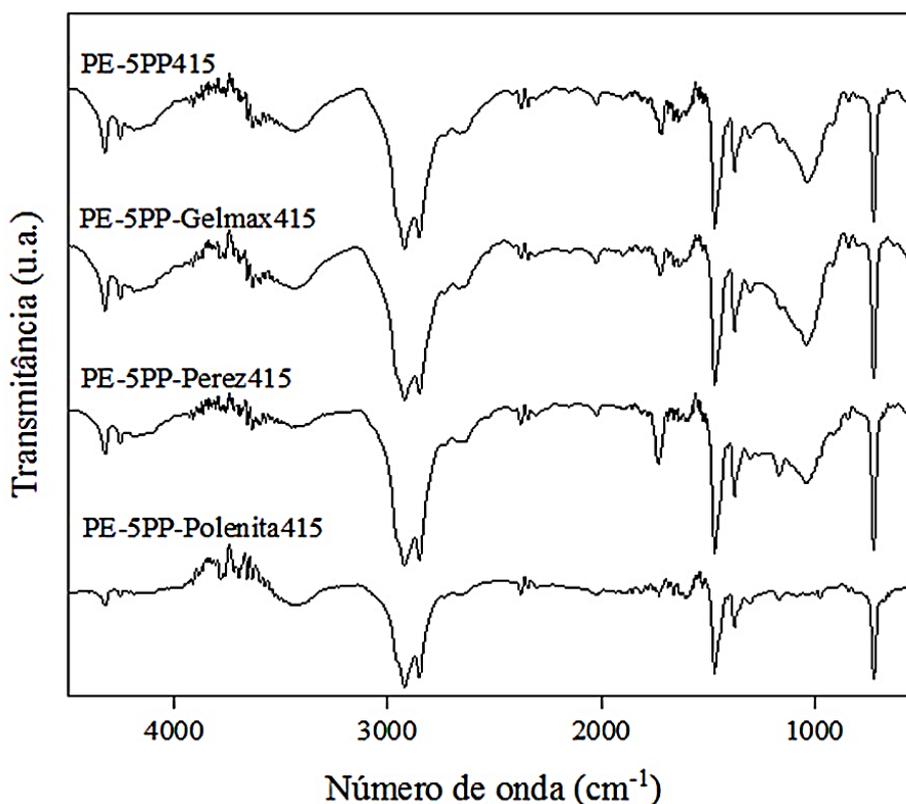


Fonte: própria da autora.

Para as blendas com teor de 5% de PP, observa-se as bandas características correspondentes aos estiramentos e deformações angulares da ligação C-H, bem como a banda correspondente a deformação angular do grupo metila presente no PP. Em relação a intensidade das bandas apresentadas, nota-se aumento da intensidade da banda 1365cm⁻¹ em relação as bandas 3000 e 2840 cm⁻¹. Trata-se de um possível indicativo de que, sobretudo para a blenda incorporada com a argila Polenita, há grande quantidade de grupos metila na composição, que pode estar relacionada com o mecanismo de atividade catalítica para essa argila, favorecendo a formação de grupos metila no material. Para a blenda incorporada com a argila Gelmax, nota-se aumento da banda em 1700 cm⁻¹ correspondente à formação de carbonilas e possível degradação do material. Para as blendas incorporadas com as argilas, nota-se o surgimento de uma banda em torno de 1037cm⁻¹, que pode estar relacionada à presença de grupos C-O indicando também oxidação do polímero (SILVERSTEINS; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A Figura 68 apresenta os espectros de FTIR para as blendas

com teor em massa de 5% de PP, com as respectivas incorporações de argilas e tratamento térmico a 415°C.

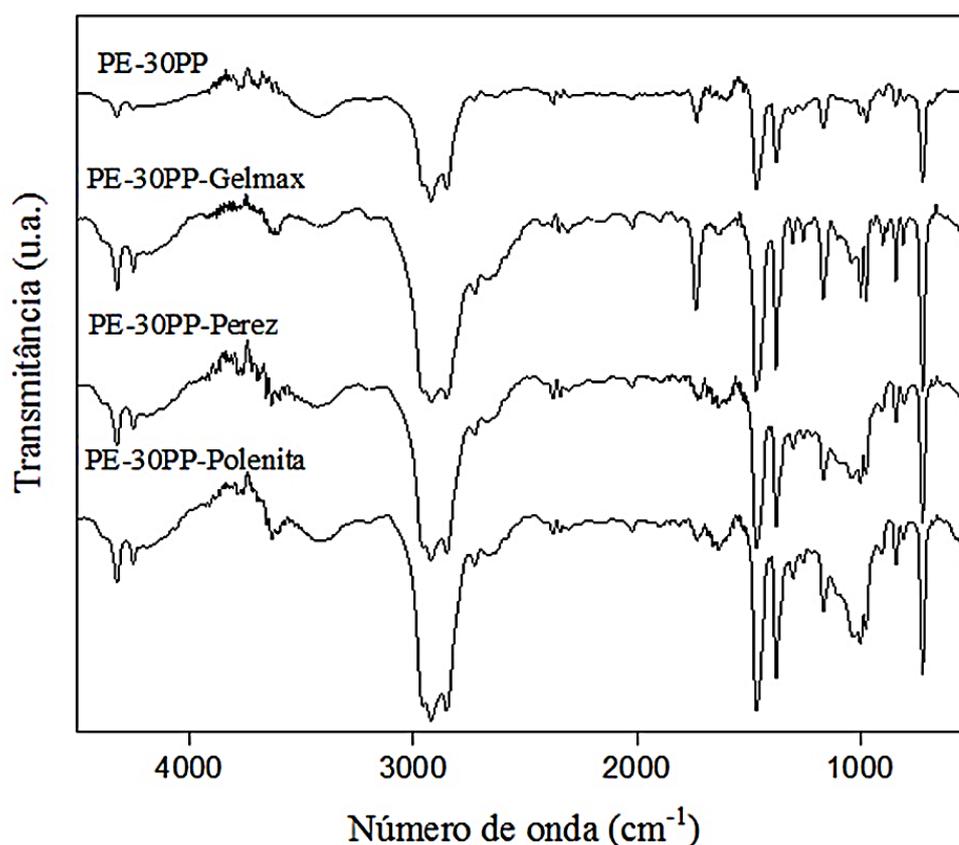
Figura 68 - Espectros FTIR para as blendas com teor de 5% de PP, incorporadas com argilas e tratadas termicamente à 415°C.



Fonte: própria da autora.

Para as blendas com teor em massa de 5% de PP, com incorporação das argilas Gelmax e Perez e após o tratamento térmico, nota-se a intensificação da banda em 1365cm⁻¹, como é atribuída a presença de grupos metila, é de se supor que a incorporação da argila Perez acarreta o aumento desses grupos no material após o tratamento térmico. Nota-se ainda que para a mesma composição incorporada com argila Polenita e tratada termicamente, não há presença significativa da banda correspondente à carbonila, indicando que a oxidação neste material não é expressiva. A composição PE-5PP-Polenita415 apresentou ainda a não existência da banda correspondente a formação de grupos C-O, reafirmando tal suposição. Não são verificadas outras mudanças significativas para as blendas incorporadas com argilas Gelmax e Perez. A Figura 69 apresenta os espectros FTIR obtidos para as blendas com teor de 30% de PP com incorporação das argilas Gelmax, Perez e Polenita.

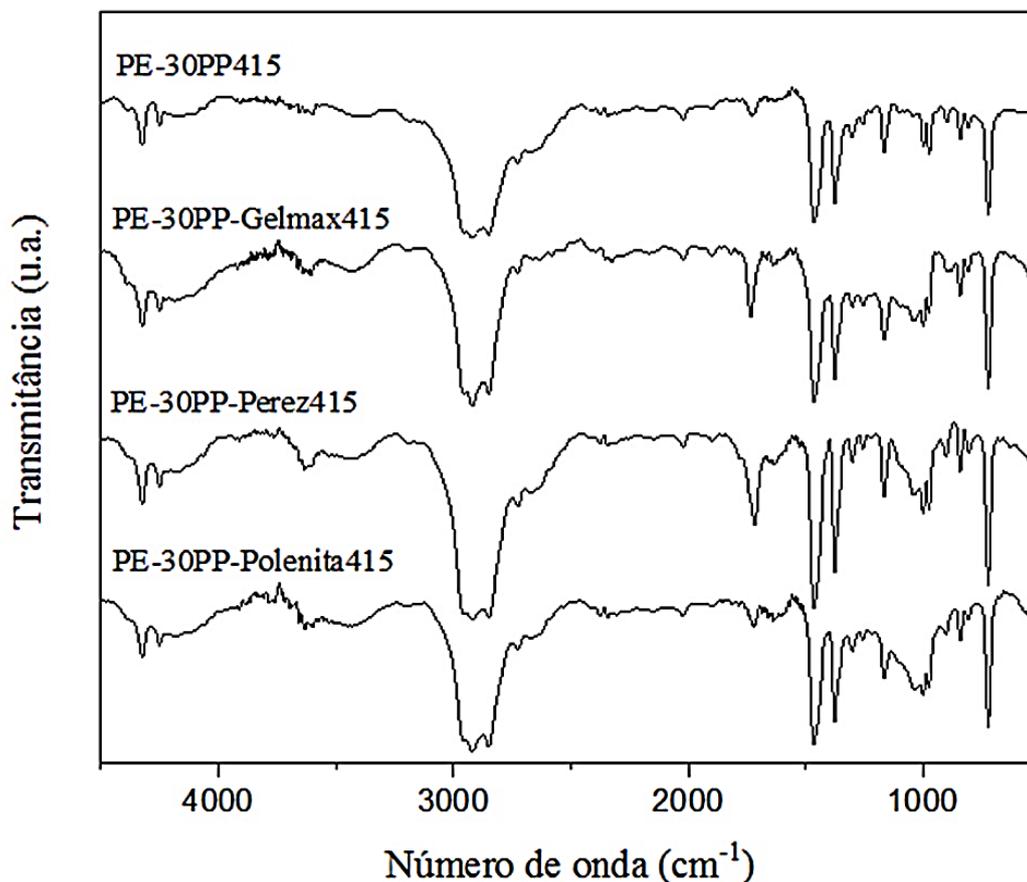
Figura 69 - Espectros de FTIR para as blendas com teor de 30% de P incorporadas com as argilas Gelmax, Perez e Polenita.



Fonte: própria da autora.

Para as blendas com teor de 30% de PP e incorporação das argilas, nota-se o aumento significativo da banda correspondente a deformação angular do grupo metila em virtude do aumento da proporção mássica do homopolímero PP na composição. Não se verifica a banda correspondente a formação da carbonila para as composições Perez e Polenita, indiciando menor grau de degradação em relação a blenda PE-30PP isolada. A incorporação da argila Gelmax, no entanto, assim como verificado na blenda com teor de 5% de PP (PE-5PP-Gelmax), apresentou banda correspondente a formação de carbonila e possível degradação do material com notável intensidade. Para as composições apresentadas na Figura 68, a banda correspondente à formação de C-O não foi bem definida, embora a mesma mostre-se ainda presente nos materiais. A Figura 70 apresenta os espectros de FTIR para as blendas com teor de 30% de PP e tratamento térmico a 415°C.

Figura 70 - Espectros de FTIR para blends com teor de 30% de PP, incorporação das argilas Gelmax, Perez e Polenita e tratamento térmico a 415°C.



Fonte: própria da autora.

Nota-se que a blenda PE-30PP-Perez415 apresentou mudança significativa em relação à banda em 1700 cm⁻¹. Antes do tratamento térmico o espectro não apresentava ocorrência dessa banda, evidenciando a não existência da carbonila e possível degradação do material. Após o tratamento térmico nota-se aumento da intensidade para essa banda. A argila Gelmax apresentou comportamento similar às outras composições anteriormente apresentadas, provocando indícios de formação de carbonila e degradação do material em todas as composições. Não foram verificadas mudanças significativas entre a composição PE-30PP-Polenita415 e sua correspondente não tratada termicamente.

6.8 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICO (DMTA)

A análise termo dinâmico-mecânica é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros, pois permite detectar processos de relaxações termomecânicas na cadeia polimérica, a partir da variação nos valores de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$). A Tabela 26 apresenta as relaxações características para o PEBD, enquanto nas Tabela 27 e 28 estão elencadas as temperaturas em que foram verificadas relaxações termomecânicas para as blendas com 5 e 30% de PP na composição, incorporadas com argilas e tratadas termicamente.

Tabela 26 - Relaxações características para o PEBD.

R1	R2	R3	R4
A_a	B	$\alpha'a$	A_c
Transição vítrea (T_g)	Movimento das ramificações (Fração amorfa)	Movimento de cadeias amorfas	Fusão (T_f)

Fonte: (MORENO, 2015).

Tabela 27 - Resultados de DMTA para as blendas com teor de 30% de PP, incorporações das argilas e tratada termicamente a 415°C.

Amostra	R1	R2	R3	R4
PE-30PP	-124	-11	87	*
PE-30PP415	-121	-15	89	*
PE-30PP-Gelmax415	-117	*	84	*
PE-30PP-Perex415	-126	-28	90	*
PE-30PP-Polenita415	-120	-19	93	*

Fonte: própria da autora.

Tabela 28 - Resultados de DMTA para as blendas com teor de 5% de PP, incorporações das argilas e tratadas termicamente a 415°C.

Amostra	R1	R2	R3	R4
PE-5PP	-131	-37	94	*
PE-5PP415	-128	-75	90	*
PE-5PP-Gelmax415	-126	-76	57	*
PE-5PP-Perex415	-128	-79	87	*
PE-5PP-Polenita415	-118	-88	97	*

Fonte: própria da autora.

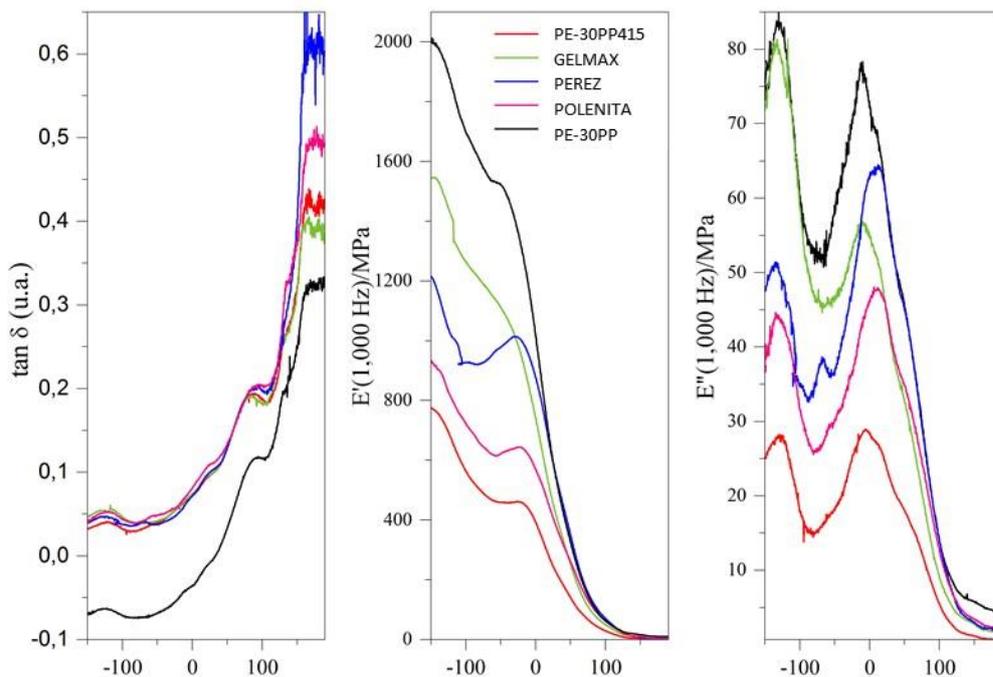
A relaxação ocorre nos materiais poliméricos quando esses recebem energia, na forma de calor, suficientemente alta para aumentar o grau de liberdade das cadeias poliméricas (WASILKOSKI, 2002). A relaxação R1, associada à transição termodinâmica de segunda ordem, diz respeito à transição vítrea apresentada pelos materiais (GRILLO, 2016; MORENO, 2015; WASILKOSKI, 2002). É nessa faixa de temperatura, correspondente à transição vítrea, que ocorrem movimentos moleculares de longa distância nos segmentos da cadeia principal. Na região de transição vítrea, o material deixa seu comportamento como material sólido rígido, adquirindo características mais próximas a materiais elastômeros. Nota-se que no início da transição vítrea o material possui maior capacidade de módulo de armazenamento (E'), que corresponde ao armazenamento de energia pela parte viscosa do material (CANEVAROLO JR., 2007; CASSU; FELISBERTI, 2005).

Nota-se que a relaxação R1, associada à transição vítrea do polietileno nas blendas PEBD/PP com 30% em massa de PP, sofre um pequeno aumento de 3 °C após o tratamento térmico (Tabela 27). Entretanto, o aumento é somente significativo quando a blenda é tratada termicamente em presença da argila Gelmax. O aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser compreendido como o surgimento de restrições aos movimentos de longa distância da cadeia polimérica na fase amorfa, que pode estar associado à formação de copolímeros PEBD-PP, uma vez que o polipropileno apresenta T_g em temperaturas mais elevadas do que no polietileno. Nas blendas com 5% em massa de PP (Tabela 28), o tratamento térmico também provoca o mesmo efeito de aumento na T_g do PEBD. Entretanto, a mudança é mais significativa na blenda contendo a argila Polenita, com aumento de 13 °C na T_g . Estes resultados estão em concordância com as demais análises que mostram

atividade significativa da argila Gelmax no material e da atividade mais significativa da argila Polenita nas blendas com 5 % de PP, conforme verificado nas análises de índice de fluidez, resistência ao impacto, ensaio de tração e análise termogravimétrica.

As relaxações R2 apresentadas pelos materiais correspondem ao movimento das ramificações do polímero. O aumento de ramificações na composição estrutural do material provoca aumento no sinal de R2, pois o movimento atribuído ao movimento dos segmentos de cadeias amorfas contendo pontos de ramificação, altera o volume livre da estrutura do material, facilitando o deslocamento destes segmentos de cadeia (WASILKOSKI, 2002). Não foram verificados picos correspondentes às relaxações R2 para a blenda incorporada com argila Gelmax, indicando que a presença desta argila no polímero pode afetar de maneira significativa a presença de ramificações na estrutura polimérica. A Figura 71 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$) para as blendas com teor de 30% de PP.

Figura 71 - Curvas de DMTA para as blendas: PE-30PP; PE-30PP415; PE-30PP-Gelmax415; PE-30PP-Perez415 e PE-30PP-Polenita415.



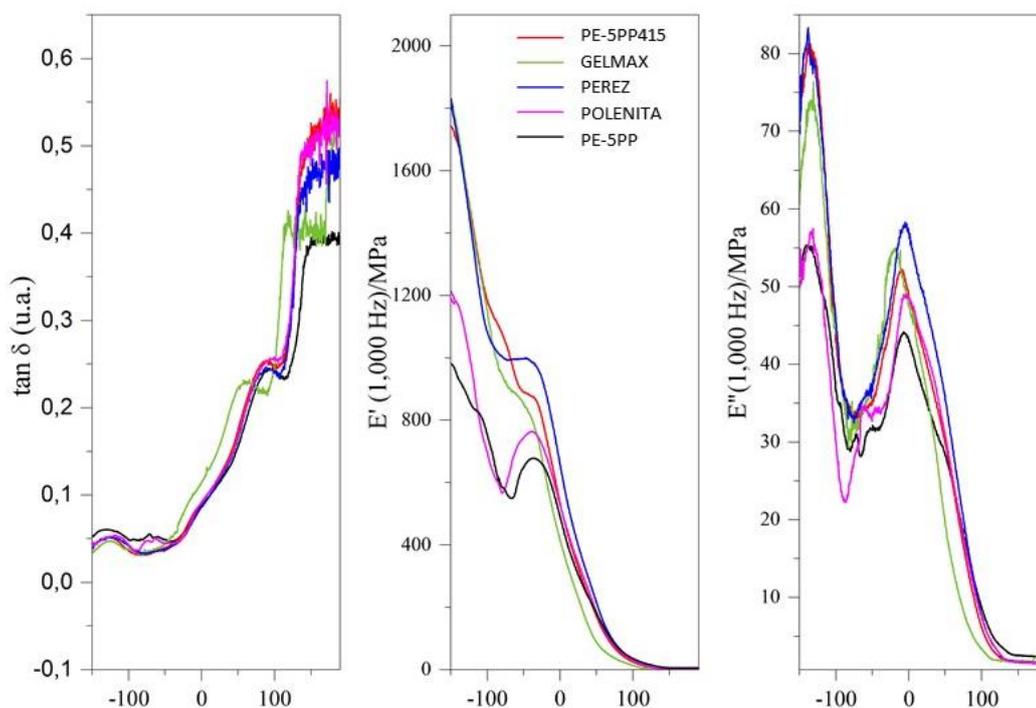
Fonte: própria da autora.

Observa-se, para as curvas de módulo de armazenamento apresentadas, que a incorporação das argilas acarretou em modificação nos valores de E' dos materiais em baixas temperaturas e região elástica (borrachosa) após a T_g do PEBD. As blendas com 30%

de PP (Figura 70) sem tratamento térmico e a blenda com composição correspondente e tratada termicamente, apresentam comportamentos extremos em termos dos valores iniciais de E' , sendo que a blenda sem tratamento térmico foi a que apresentou o maior valor de E' . As blendas incorporadas com as argilas apresentaram comportamento intermediário dando indícios que a incorporação de argilas modifica quimicamente as blendas poliméricas, aumentando sua capacidade de armazenamento de energia. Tal capacidade de armazenamento de energia pode estar ligada ao aumento de ramificações no material (MORENO, 2015).

As curvas de módulos de perda dos materiais, indicam a mesma tendência de comportamento apresentadas para as curvas de módulos de armazenamento. As incorporações das argilas acarretaram na modificação dos materiais, tornando-os com comportamento intermediário entre as curvas apresentadas para as blendas sem incorporação de argila, tratadas e não-tratada termicamente. A Figura 72 apresenta as curvas de DMTA obtidas para as blendas com 5% de PP, incorporação das argilas Gelmax, Perez e Gelmax e tratamento térmico.

Figura 72 - Curvas de DMTA para as blendas: PE-5PP; PE-5PP415; PE-5PP-Gelmax415; PE-5PP-Perez415 e PE-5PP-Polenita415.



Fonte: própria da autora.

Observa-se que, para as curvas de módulo de armazenamento apresentadas, que a incorporação da argila Polenita a blenda PE-5PP resultou em comportamento intermediário entre as composições PE-5PP e PE-5PP415. A partir do primeiro processo de relaxação, evidenciado nas curvas de $\tan \delta$, a capacidade de armazenamento de energia das blendas tende a reduzir linearmente até o segundo processo de relaxação (R2). Pode-se afirmar que a incorporação das argilas Gelmax e Perez não evidenciam atividade catalítica, favorecendo o processo de reticulação (WASILKOSKI, 2002). Observa-se também que a blenda incorporada com a argila Polenita e tratada termicamente a 415°C possui comportamento aproximado da blenda isolada e não tratada termicamente. Já a blenda incorporada com a argila Gelmax, apresenta comportamento similar a blenda PE-5PP415. A incorporação da argila Perez apresentou mudanças mais significativas em relação as curvas correspondentes as blendas isoladas.

Para as curvas de módulo de perda apresentadas, observa-se que o tratamento térmico da blenda isolada atua aumentando o módulo de perda, aproximando o comportamento da blenda tratada termicamente ao comportamento viscoelástico (CASSU; FELISBERTI, 2005). A blenda incorporada com a argila Gelmax apresentou aumento do comportamento viscoelástico em relação a blenda isolada e tratada termicamente. Verifica-se, no entanto, que a incorporação da argila Gelmax apresentou redução da capacidade do módulo de perda após temperaturas próximas a 28°C. A blenda incorporada com a argila Polenita atuou favorecendo o comportamento viscoso do material (CASSU; FELISBERTI, 2005), visto que diminui o módulo de perda em relação a blenda isolada e tratada termicamente. Por fim, a blenda incorporada com a argila Perez apresentou maior indício de atividade catalítica, favorecendo o aumento do módulo de perda do material após tratamento térmico.

7 CONCLUSÕES

O estudo mostrou que as argilas Verde, Bentonita, Gelmax, Perez e Polenita, quando incorporadas ao PEBD na sua forma *in natura*, atuam não somente como cargas, mas também promovendo modificações químicas ao longo da estrutura do material polimérico. Foram verificadas atividades catalíticas distintas para as argilas utilizadas, indicando possível seletividade das ações catalíticas em função da composição polimérica.

A incorporação da Argila Verde ao PEBD reduz a estabilidade térmica do material, favorecendo o estágio inicial de decomposição térmica. Dentre as argilas incorporadas ao polímero, a Argila Verde apresentou maior redução de cristalinidade do PEBD, sugerindo processos que favoreçam formação de reticulação dos segmentos de cadeia polimérica. O favorecimento das formações dessas reticulação também são indicadas pela diminuição do fluxo do material no estado fundido, redução na resistência à tração, aumento do módulo de Young, diminuição da capacidade de alongamento na ruptura e diminuição da resistência ao impacto. A incorporação da argila Verde (PE/Argila/Verde) atuou aumentando a cristalinidade do material após tratamento térmico. Dentre as composições processadas, a incorporação da argila Verde apresentou menor oxidação durante os processos térmicos e termomecânicos, conforme resultados obtidos por FTIR.

Pode-se afirmar que as modificações do PEBD contendo a argila Bentonita são termicamente favorecidas, visto que os resultados de modificações mais significativos ocorreram após o tratamento térmico. A maior modificação pela incorporação da argila Bentonita foi a redução drástica da capacidade de deformação até a ruptura após tratamento térmico. Os resultados apresentados não sugerem atuação catalítica favorável ao aumento do grau de liberdade dos segmentos das cadeias poliméricas, indicando o favorecimento de processos de reticulação, de baixa intensidade, no PEBD. A incorporação da argila Bentonita ao PEBD promove processos oxidativos indesejáveis após tratamento térmico, conforme verificado pelas análises de FTIR.

A incorporação da argila Gelmax apresentou modificações menos seletivas em relação aos tipos de composição polimérica. Tanto para o PEBD pós consumo, pós-industrial e as blendas com teor de 5 e 30% de PP, foram verificadas modificações significativas. A incorporação da argila Gelmax reduz significativamente a estabilidade térmica do PEBD. Essa composição apresentou maior indício de ação sobre a fragmentação molecular sobretudo para a blenda PE-5PP, sugeridas pela diminuição de propriedades mecânica (resistência à tração, módulo de Young, alongamento na ruptura) e aumento expressivo do

índice de fluidez. A incorporação da argila Gelmax favorece a estabilidade térmica de blendas com teores de 30% de PP. O aumento da transição vítrea para a composição PE-30PP-Gelmax indicou ação de compatibilização, através da formação de copolímeros PEBD/PP. As modificações químicas provocadas pela incorporação da argila Gelmax são termicamente favorecidas, sendo observado também, alto favorecimento de oxidação após tratamento térmico.

A incorporação de argila Perez ao PEBD apresentou redução significativa na estabilidade térmica do material, apresentando também, maior aumento do módulo de Young entre as composições PE/Argilas processadas. A argila Perez atuou reduzindo a capacidade de absorção de energia por impacto e de deformação até ruptura, aumentando a rigidez dos materiais. A incorporação desta argila demonstrou maior atividade catalítica para a blenda com 30% de PP, aumentando significativamente o fluxo no estado fundido após tratamento térmico. A diminuição da temperatura de transição vítrea sugere ação catalítica favorecendo formação de copolímero PE/PP, sendo suscetível a oxidação indesejada dos materiais formados.

A incorporação da Polenita ao PEBD pós-consumo provoca modificações químicas no material, aumentando principalmente a rigidez dos materiais, e diminuindo significativamente o alongamento na ruptura das composições. A incorporação desta argila aumentou a porcentagem de cristalinidade do PEBD pós-consumo, sugerindo possível atividade catalítica relacionada à diminuição das cadeias poliméricas e possível aumento do grau de liberdade destas. Em relação às blendas, a argila Polenita apresentou maior modificação para a blenda com teor de 5% de PP, aumentando a rigidez do material, diminuindo a resistência ao impacto e aumentando significativamente a capacidade de fluxo no estado fundido, provocando aumento da oxidação do polímero.

Por fim, a realização desse trabalho apresenta resultados que mostram que a utilização de argilas de baixo custo, sem prévio tratamento químico, pode atuar catalisando processos de modificação química de resíduos poliméricos que apresentam baixo interesse comercial, gerando possibilidade de produzir novos materiais e viabilizando operações de reciclagem de polímeros. Espera-se que o presente estudo possa servir como base de informação para ampliação de estudos correlatos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Norma D-1238. **Standard Test Methods for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Norma 256-04. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Norma D638-14. **Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics**, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Preview perfil 2016 Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico**. Disponível em: file.abiplast.org.br/file/noticia/2017/folder_preview_perfil2016_separado.pdf. Acesso em: 18 mar. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2017**. São Paulo: ABRELPE, 2017.

ALMEIDA, D; MARQUES, M. F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 1, p. 44–51, mar. 2016.

ALVES, R. **Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno pós-consumo reciclado/bentonita**. Orientadoras: Prof^a Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Prof^a Dra. Glória Maria Vinhas. 2008. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2008.

ANDREOLI, C. et al. **Resíduos Sólidos: Origem, Classificação e Soluções para Destinação Final Adequada**. Coleção Agrinho 531, 2014. Disponível em <https://www.agrinho.com.br/materialdoprofessor/residuos-solidos-origem-classificacao-e-solucoes-para-destinacao-final-adequada> . Acesso em 18 mar. 2019.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. Orientador: Giovanni Cavichioli Petrucelli. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Saúde) - Universidade Federal de Goiás. Jataí, Goiás, 2016.

BETTIO, P.; PESSAN, L. Preparação e caracterização reológica de nanocompósitos de poli(cloreto de vinila): plastisol com nano-argila. **Polímeros**, São Carlos, v 22, n. 4, p 332-338, ago. 2012.

BEZERRA, F. **Estudo comparativo entre a pirólise do polietileno de baixa densidade, utilizando vermiculita modificada e SBA-15**. Orientadora: Prof^a Dra. Ana Paula de Melo Alves. 2014. 96 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2014.

BOEHM, C. **Brasil perde R\$ 5,7 bilhões por ano ao não reciclar resíduos plásticos | Agência Brasil**. 07 jun de 2018 Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2018-06/brasil-perde-r-57-bilhoes-por-ano-ao-nao-reciclar-residuos-plasticos>. Acesso em: 9 jun. 2019.

BRYDSON, J. **Plastics Materials**. 7th ed. London: Butterworth Heinemann, 1999.

CAMARGO, R. **Reciclagem mecânica/química de resíduos de filmes de polietileno de baixa densidade em combinação com o polipropileno**. Orientador: Clodoaldo Saron. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo, Lorena, São Paulo, 2018.

CANEVAROLO JR. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros** 3.ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

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

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo. v. 28, n. 2, p. 255–263, mar. 2005.

CEMPRE. **Cempre review 2015**, 2015. Disponível em: <http://cempre.org.br/busca/review>. Acesso em 08 jun. 2019.

CEMPRE. Ciclossoft 2016. Disponível em: <http://cempre.org.br/ciclossoft/id/>. Acesso em 8 jun. 2019.

COELHO, A. et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. **Applied Catalysis A: General**, Lisboa - Portugal. v. 413–414, p. 183–191, 31 jan. 2012.

COELHO, L. B. **Efeito da incorporação do nanocomposto montmorilonita e do óleo essencial de orégano em filme de polietileno de baixa densidade**. Orientador: Prof. Dr. Robson Maia Geraldine 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. DE S. Polyethylene: main types, properties and applications. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 01–13, jan. 2003.

DE FARIA, M. B. et al. **Reflexos e oportunidades da Política Nacional de Resíduos Sólidos para a Logística Reversa no país: Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO (ENEGEP), 31, Belo Horizonte - Minas Gerais 2011.

FECCHIO, B. D. et al. Thermal decomposition of polymer/montmorillonite nanocomposites synthesized in situ on a clay surface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil. v. 27, n. 2, p. 278–284, fev. 2016.

FÉREZ, H. **Evaluación de la pirolisis térmica y catalítica de polietileno em lecho fluidizado como técnica de reciclado. influencia de las variables sobre los productos generados**. Orientador: Antonio Marcilla Gomis 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidad de Alicante, Marzo, Alicante, 2007.

FERMINO, D. **Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado**. Orientador: Prof Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FRIED, J. R. **Polymer Science & Technology**. 2nd ed. Ohio: Prentice Hall PTR, 2003.

GOUVEIA, N. Solid urban waste: socio-environmental impacts and prospects for sustainable management with social inclusion. **Ciênc. Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1503–1510, jun. 2012.

GRILLO, C. **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**. Orientador: Clodoaldo Saron. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo, Lorena, São Paulo, 2016.

IGNATYEV, I.; VANDERBEKE, B.; THIELEMANS, W. Recycling of Polymers: A Review. 2018. **ChemPubSocEurope**.p 1-16.

KAHLOW, S. **Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos**. Orientadora: Prof^a Dr^a Livia Mari Assis. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.

KUMANAYAKA, T. O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. Austrália, v. 95, n. 4, p. 672–676, 1 abr. 2010.

LAMPMAN, G. et al. **Spectroscopy**. 4th ed. Washington, Cengage Learning, 2010

MANOS, G. et al. Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. comparison with an ultrastable y zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 10, p. 2220–2225, maio 2001.

MELLO, I. S. et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais -Mato Grosso do Sul**. v. 9, p. 141–152, 2011.

MENDONÇA, D. R. **Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino**. Orientador: Leonardo Sena Gomes Teixeira. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2013.

MMA. **Resíduos Sólidos**. 2012 Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos>. Acesso em 15 ago. 2018.

MORENO, D. **Blendas de rejeitos pós-industriais de filmes multicamadas de polietileno de baixa densidade (PEBD) poliamida (PA6)**, Orientador: Clodoaldo Saron. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo. Lorena, São Paulo, 2015.

MOTA, S. A. P. **Craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção**. Orientadores: Nélio Teixeira Machado e Luiz Eduardo Pizarro Borges. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

OLIVEIRA, M. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. Orientadora: Alessandra Magrini. 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, R. T. **Degradação termocatalítica de misturas de poliolefinas e biomassa**. Orientadores: José Carlos da Silva Pinto e Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva. 2016.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

OLIVEIRA, S. et al. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonítica com propriedades antichama. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 91–98, jan. 2016.

PANDA, A. K. Thermo-catalytic degradation of different plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 167–176, jun. 2018.

PANDA, A.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p 233-248. 6 jul. 2009.

PAOLI, M.-A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo. Artliber Editora, 2008

PINTO, U. **Avaliação de critério para a determinação de contratipos de termoplásticos aplicável em simulação da moldagem por injeção**. Orientador: Carlos Henrique Ahrens. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PIVA, A.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**. São Paulo: Artliber, 2004.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, n. 50, p. 190–196, 2004.

SANTOS, A.; SILVA, M. G. C. **Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis**. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, Atibaia n. VI, 2012.

SANTOS, R. F. A. et al. **Influência da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos obtidos a partir de blendas de polietileno/poli (tereftalato de etileno)**. In: CBECMat, 22, Natal, 2016.

SEN, S. K.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v 3, p 462-473, 8 jan. 2015

SILVERSTEINS, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, inc., 2005.

SINGH, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering, Composite lattices and multiscale innovative materials and structures**. v. 115, n. Supplement C, p. 409–422, 15 abr. 2017.

SINIR. **Logística Reversa**. Disponível em: <http://sinir.gov.br/web/guest/logistica-reversa>. Acesso em 16 ago. 2018.

SPINACÉ, M. A. DA S.; PAOLI, M. A. DE. The technology of polymer recycling. **Química Nova**, São Paulo. v. 28, n. 1, p. 65–72, fev. 2005.

VALAPA et al. An Overview of Polymer/Clay Nanocomposites. **Clay-Polymer Nanocomposites**, 2017. pg 29-81.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância**

dielétrica. Orientador Dr. Gabriel Pinto de Souza. 2002. Dissertação (Mestre em Tecnologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

WATANABE, P. **Brasil é um dos maiores consumidores de plástico, mas só recicla 2% do total.** 8 mar. 2019. Folha de São Paulo. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/ambiente/2019/03/brasil-e-um-dos-maiores-consumidores-de-plastico-mas-so-recicla-2-do-total.shtml>. Acesso em 9 jun. 2019.

WIDMANN, G. **Información TA: Interpretación de curvas TGA.** 2001. Disponível em https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom13_0240929710242401_files/tausc13s.pdf. Acesso em 03 jun. 2019.

XU, X. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 113–123, jan. 2009.

ZADGAONKAR, A. **Conversion of waste plastic into liquid hydrocarbons / energy.** In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2017, Roma, Itália.

ZHIRONG, L.; AZHAR, U.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1013–1016, 1 set. 2011.