



**CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC**  
**CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE POLIPROPILENO**  
**NA INDÚSTRIA DE BALDES**

**ALINE BÁRBARA SANTOS DO AMARAL**  
**MARCUS VINICIUS OLIVEIRA BADARÓ RIBEIRO**  
**PAULO VITOR PEREIRA MASSARANDUBA**  
**SILVONEI SILVA ALMEIDA**  
**WAGNER ZAMPAR JORGE**

**Orientador: Prof. Dr. Danilo Hansen Guimarães**

**SALVADOR**

**2019**

**ALINE BÁRBARA SANTOS DO AMARAL**  
**MARCUS VINICIUS OLIVEIRA BADARÓ RIBEIRO**  
**PAULO VITOR PEREIRA MASSARANDUBA**  
**SILVONEI SILVA ALMEIDA**  
**WAGNER ZAMPAR JORGE**

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE POLIPROPILENO**  
**NA INDÚSTRIA DE BALDES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,  
apresentado ao Centro Universitário SENAI Cimatec  
como requisito parcial para a obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Hansen Guimarães

**SALVADOR**

**2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Á Deus por sua infinita bondade, essência e o dom da vida.

Ao nosso orientador, Professor Dr. Danilo Hansen Guimarães pela orientação prestada, ensinamentos, pelo apoio nos momentos que precisamos, ao companheirismo e a paciência durante todo o período de preparação deste trabalho.

Ao Centro Universitário SENAI Cimatec

Aos laboratórios de polímeros e ensaios mecânicos e seus respectivos coordenadores e técnicos, pela disponibilidade e orientação técnica, a saber: Prof. Dr. Luciano Pisanu e Prof.<sup>a</sup> Dra. Pollyana Mello e Luis dos Santos.

Á empresa BOMIX pela oportunidade concedida

Á nossa colega Michelle Martins, pela colaboração técnica.

Finalmente, para todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A crescente discussão em torno do uso dos materiais poliméricos e os respectivos impactos do seu descarte no meio ambiente, sobretudo, os denominados commodities a exemplo do polipropileno (PP), o que tem impulsionado o estudo do desenvolvimento de tecnologias viáveis para o reaproveitamento e reciclagem destes materiais. Uma das técnicas existentes é a reciclagem mecânica primária, através do reprocessamento realizado por meio dos processos de extrusão e injeção, avaliando-se a degradação sofrida pelo material e as alterações em suas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas. Diante do contexto apresentado, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento do estudo do reaproveitamento de polipropileno proveniente do processo produtivo de baldes para tintas, reprocessado em até cinco ciclos de extrusão, nas proporções em massa de 20, 30 e 40 % de misturado ao mesmo polímero virgem, em um mesmo perfil de temperatura numa ao longo de uma estrutura dupla rosca. Por conseguinte, injetaram-se os corpos de provas para a realização dos ensaios de caracterização mecânica e reológicas das amostras obtidas. Nos resultados obtidos, observou-se em regime de tração, quando comparado ao polipropileno virgem, que houve um decréscimo da tensão máxima para maiores níveis percentuais de polipropileno reprocessado adicionado, embora na tensão de escoamento fosse verificado um acréscimo desta propriedade mediante ao mesmo fator e, para o módulo de elasticidade não foram observadas variações significativas. No regime de flexão, diferentemente do que ocorreu do ensaio de tração, houve um aumento no módulo de elasticidade, mediante ao aumento do número de ciclos de extrusão, embora os resultados não exibissem alterações negativas em relação ao polímero virgem. Para o regime de resistência ao impacto, observou-se um decréscimo desta propriedade mediante ao incremento percentual de material reprocessado adicionado. No índice de fluidez (MFI), não foram observadas alterações negativas mediante os vários ciclos de extrusão e com a adição de polipropileno reprocessado, os resultados obtidos exibiram valores semelhantes ao polipropileno virgem. Os resultados apresentados indicaram viabilidade do uso polipropileno reprocessado, no tocante ao comportamento exibido em relação ao polipropileno virgem, mediante as propriedades analisadas, sendo a aplicação do percentual de 40 % uma ação economicamente viável para a produção de baldes de tintas.

**Palavras-chave: Polipropileno; Reaproveitamento; Reciclagem; Extrusão.**

## ABSTRACT

The largest discussion about the use of polymeric materials and the impacts of disposal on the environment, especially the so-called commodities an example of polypropylene (PP), which has driven the study of the development of viable technologies for the reuse and recycling of these materials. One of the existing techniques is primary mechanical recycling, through reprocessing through extrusion and injection processes, evaluating the degradation suffered by the material and the changes in its mechanical, rheological and thermal properties. Given the context presented, the present work aimed to develop the study of the reuse of polypropylene from the production process of paint buckets, reprocessed in up to five extrusion cycles, in the mass proportions of 20, 30 and 40% mixed with the same virgin polymer, in the same temperature profile and along a double screw structure. Therefore, the specimens were injected for the mechanical and rheological characterization tests of the obtained samples. In the obtained results, it was observed in traction regime, when compared to virgin polypropylene, there was a decrease in the maximum stress for higher percentage levels of added reprocessed polypropylene, although in the yield stress this property was increased by the same factor and for the modulus of elasticity no significant variations were observed. In the flexural regime, unlike the tensile test, there was an increase in the modulus of elasticity by increasing the number of extrusion cycles, although the results showed no negative changes in relation to virgin polymer. For the impact resistance regime, this property decreased due to the percentage increase of reprocessed material added. In the melt flow index (MFI), no negative changes were observed by the various extrusion cycles and with the addition of reprocessed polypropylene, the results showed values similar to virgin polypropylene. The results indicated the viability of the use of reprocessed polypropylene, regarding the behavior exhibited in relation to virgin polypropylene, through the analyzed properties, being the application of the percentage of 40% an economically viable action for the production of paint buckets.

**Keywords: Polypropylene; Reuse; Recycling; Extrusion.**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da reação de polimerização do PP .....	15
<b>Figura 2:</b> Efeito da velocidade de resposta do PP ao ensaio de tração uniaxial.....	17
<b>Figura 3:</b> Micrografia da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min.(Aumento: 78 X) .....	18
<b>Figura 4:</b> Mecanismo geral de oxidação .....	21
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática de um extrusora .....	22
<b>Figura 6:</b> Ilustração dos Estágios de Processo durante Injeção.....	23
<b>Figura 7:</b> Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em termos percentuais.....	27
<b>Figura 8:</b> Extrusora de dupla rosca co-rotante Kraus Maffei ZE30 .....	29
<b>Figura 9:</b> Injetora ROMI Modelo Primax .....	29
<b>Figura 10:</b> Máquina de Ensaio Universal EMIC DL2000 .....	30
<b>Figura 11:</b> Martelo Pendular EMIC AIC1 .....	31
<b>Figura 12:</b> Fluxograma de Processamento .....	31
<b>Figura 13:</b> Configuração do Perfil de Rosca.....	32
<b>Figura 14:</b> Resultados do Índice de Fluidez (MFI) das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos .....	36
<b>Figura 15:</b> Ensaio de Impacto Izod das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos .....	37
<b>Figura 16:</b> Média dos resultados de Resistência ao Impacto Izod dos Percentuais com seus respectivos reprocessamentos .....	38
<b>Figura 17:</b> Ensaio de Resistência a Tração das amostras de PP virgem com a incorporação de percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos .....	40
<b>Figura 18:</b> Curvas de Tensão x Deformação dos primeiros processamentos das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado .....	41
<b>Figura 19:</b> Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 20% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento .....	42
<b>Figura 20:</b> Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 30% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento .....	42
<b>Figura 21:</b> Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 40% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento .....	43
<b>Figura 22:</b> Resultados do Ensaio de Resistência à Flexão .....	45

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Algumas propriedades dos polímeros utilizados.....	28
<b>Tabela 2:</b> Tabela de Formulações Utilizadas para Estudo de Viabilidade .....	32
<b>Tabela 3:</b> Resultados do Ensaio de Índice de Fluidéz.....	34
<b>Tabela 4:</b> Média dos resultados de Resistência ao Impacto Izod dos percentuais com seus respectivos reprocessamentos .....	37
<b>Tabela 5:</b> Resultados do Ensaio de Resistência a Tração.....	39
<b>Tabela 6:</b> Níveis de variação da tensão de máxima .....	39
<b>Tabela 7:</b> Níveis de variação da tensão de escoamento .....	40
<b>Tabela 8:</b> Resultados do Ensaio de Resistência à Flexão .....	44

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

(PP)-Polipropileno

(PE)-Polietileno,

(PS)- Poliestireno

(PET)- Polietileno tereftalato

(PVC)- Cloreto de polivinila

(PNRS)- Política Nacional de Resíduos Sólidos

(Tg)- Temperatura de transição vítrea

(Td)- Temperaturas de decomposição térmica

(Tm)- Temperaturas de fusão

(HDT)- Propriedades de deflexão térmica

(MEV)-(microscopia eletrônica de varredura)

(CEMPRE)- Compromisso Empresarial da Reciclagem

(ABIPLAST)- Associação Brasileira da Indústria do Plástico

(IPEA)- Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada

(MFI)- Índice de Fluidez

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	POLÍMEROS	14
2.2	POLIPROPILENO	14
2.2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIPROPILENO	15
2.2.2	MORFOLOGIA	15
2.2.3	COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO	16
2.3	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	18
2.3.1	DEGRADAÇÃO MECÂNICA	19
2.3.2	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	19
2.3.3	DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA	20
2.4	MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	21
2.4.1	EXTRUSÃO	21
2.4.2	MOLDAGEM POR INJEÇÃO	22
2.5	DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO DURANTE A EXTRUSÃO	24
2.6	DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO DURANTE A INJEÇÃO	25
2.7	RECICLAGEM DOS POLÍMEROS	26
2.7.1	METODOLOGIAS DE RECICLAGEM	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	28
3.1.1	MATERIAIS	28
3.1.2	EQUIPAMENTOS	29
3.1.2.1	Extrusora dupla rosca	29
3.1.2.2	Injetora	29
3.1.2.3	Plastômetro	30
3.1.2.4	Maquina Universal de Ensaios	30
3.1.2.5	Martelo Pendular (Ensaio de Impacto)	31
3.2	METODOLOGIA	31
3.2.1	PREPARAÇÃO DO MATERIAL	32
3.2.2	ENSAIO DE INDICE DE FLUIDEZ	33
3.2.3	ENSAIO DE IMPACTO	33
3.2.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	33
3.2.5	ENSAIO DE FLEXÃO	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34

4.1.1	ENSAIO DE INDICE DE FLUIDEZ-----	34
4.1.2	ENSAIO DE IMPACTO-----	36
4.1.3	ENSAIO DE TRAÇÃO-----	38
4.1.4	ENSAIO DE FLEXÃO-----	43
5	CONCLUSÃO-----	45
	REFERÊNCIAS-----	47

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente é imprescindível a conservação e preservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Os resíduos plásticos destacam-se como os mais danosos ao meio ambiente, onde levam muito tempo para se degradarem espontaneamente e, quando queimados, podem produzir gases tóxicos (HOLGUIN, 2015).

Em função disso, o gerenciamento de resíduos plásticos tornou-se um ponto bastante discutido em todas as áreas, tendo como consequência a criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída no Brasil em 2010 pela Lei 12.305, a qual trata de resíduos sólidos, dentre eles os resíduos plásticos. A Lei estabelece premissas para o desenvolvimento sustentável e atribui o sistema de logística reversa e reciclagem, além de abordar o ciclo de vida dos produtos e incentivar o reuso e a reciclagem de materiais (DE OLIVEIRA, 2012).

Processos produtivos geram grandes quantidades de resíduos sólidos, e a minimização destes através de técnicas que permitem a redução do volume, consiste numa estratégia importante nos métodos de gerenciamento destes resíduos. Essas técnicas são economicamente vantajosas, já que oferecem uma possibilidade de redução dos custos de destinação, além de gerar receitas através da comercialização dos produtos decorrentes do tratamento dos resíduos (ROCCA, 1993). Assim, existe uma convergência à reutilização desses resíduos considerando-se o enorme valor potencial dos materiais processados e as implicações dessa perda de material e poluição decorrentes da não utilização desses resíduos.

Diante de uma certeza de geração de resíduo industrial, há uma necessidade de se implantar um gerenciamento do mesmo de maneira efetiva, para não degradar o meio ambiente e conseqüentemente a saúde da população. Dessa forma, devem-se estabelecer maneiras de separação e identificação na origem da empresa geradora, bem como, avaliar possibilidades de armazenamento até o envio para destinações à reciclagem. Nos últimos anos surgiram avanços significativos nas tecnologias de tratamento de resíduos sólidos, visando o reaproveitamento dos materiais, sempre com vistas a reduzir os impactos no meio ambiente. A elaboração de um plano de gerenciamento de resíduos e a aplicação da metodologia mais adequada para tratamento são cuidados importantes no processo de gerenciamento, para garantir o resultado esperado.

Com a produção e consumo em grande escala de materiais plásticos gerando uma assombrosa quantidade de resíduos, constituindo num grande problema ambiental, social e econômico, tornou-se necessário uma ampla discussão por estudiosos da área e governos em torno do gerenciamento de plásticos.

A reutilização de materiais plásticos já vem sendo praticada de acordo com a durabilidade e resistência das resinas poliméricas, podendo ser efetuada de diversas maneiras e sendo aplicada para fins variados.

## **Benefícios da reciclagem de embalagens de plástico**

Resíduos de plásticos industriais, resíduos primários, são aqueles derivados das empresas de produção e processamento de plásticos e da indústria de embalagens.

Com o aumento do uso do plástico, sobretudo em embalagens, houve um grande crescimento no volume de resíduos compostos por estes materiais, torna-se fundamental a consideração da reciclagem como alternativa aos métodos de destinação convencionais, que segundo Revista Agência Brasil (2018), o Brasil nesta época produziu 10,5 milhões de toneladas de resíduos plásticos por ano, com prospecção de aumento em 30% em menos de 10 anos.

Segundo Piva e outros (1999), a reciclagem de embalagens de plástico surge como uma alternativa de destinação dos resíduos sólidos, onde permite o reaproveitamento dos resíduos como matéria-prima, reincorporando este material ao processo produtivo e desta maneira, reduzindo o seu impacto ambiental. A técnica da reciclagem consiste em transformar estes materiais, por meio da alteração de suas características físico-químicas, em novos produtos. Analisando as suas características e composição, o resíduo pode ser reciclado para ser depois utilizado na fabricação de novos produtos, concebidos com a mesma finalidade ou com finalidade distinta do original.

Para Fernandes et al (2006), o aumento do custo das resinas plásticas, pressionado pelas flutuações do preço do petróleo no mercado internacional, tem estimulado as pesquisas em reciclagem de polímeros. Em geral, o preço do plástico reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem. Logo, a substituição da resina virgem pela reciclada, além de diminuir a perda de material, traz benefícios de redução de custo e aumento da competitividade, e auxilia na preservação ambiental.

Todo o processo de reciclagem de plástico voltado à Logística Reversa, utiliza materiais plásticos oriundos de aparas e embalagens pós-industriais e pós-consumo considerando a possibilidade de reaproveitamento e transformação em um novo material, atendendo ao que foi estabelecido pela Política Nacional de Resíduos Sólidos.

## **Reciclagem de polipropileno**

O polipropileno (PP) é um dos plásticos mais significativos do mundo atual, sendo o terceiro plástico mais comercializado, atrás apenas do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do PVC. É um termoplástico opaco, translúcido, com ampla variedade de aplicações devido à sua facilidade de fabricação, com bom balanço de propriedades elétricas, resistência à fadiga, excelente resistência a rupturas por flexão, alta resistência química e a solventes, boa

estabilidade térmica, baixo peso (peso específico de 0,905g/cm<sup>3</sup>), e baixo custo. (RABELLO, 2000).

Para Strapasson (2004), produtos fabricados de materiais reciclados são comumente baratos e de qualidade moderada, então existe a necessidade de um conhecimento mais aprofundado dos materiais a serem reciclados para que se descubra aplicações apropriadas e úteis de modo que os reciclados possam substituir, parcialmente ou integralmente, os polímeros virgens.

Segundo Holguin (2015), a reciclagem de polipropileno é possível por se tratar de um termoplástico, o qual, quando submetido a temperaturas elevadas, torna-se maleável, permitindo sua transformação em novos subprodutos. Porém, a viabilidade econômica da reciclagem PP é dificultada pelo baixo custo do polímero virgem e do tipo de aplicações que utilizam a resina. O transporte oneroso, é também um obstáculo para uma reciclagem comercialmente viável, dada a ampla utilização de PP em aplicações de embalagem.

As dificuldades econômicas não permitem às recicladoras muitas possibilidades de realizar processos de reciclagem onerosos, como qualquer separação prolongada, enriquecimentos de suas propriedades utilizando aditivos caros (HOLGUIN, 2015).

Como o polipropileno é bastante utilizado por diversas indústrias, a reciclagem é uma necessidade do mundo contemporâneo. Um dos fatores que torna a reciclagem de polipropileno vantajosa é o valor agregado presente nos resíduos compostos por este material, são fontes de matérias-primas para a produção de outros produtos, sendo fundamental para a reutilização dos recursos de maneira mais rápida e efetiva, favorecendo baixos custos na reciclagem do polipropileno, além do crescente interesse das indústrias nas atividades relacionadas à proteção ambiental.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica para reutilização do resíduo plástico de polipropileno gerado no processo produtivo de injeção, para a produção de embalagens para tintas, utilizando como fundamento a priorização na redução do consumo na matéria prima “virgem” e a estabilização do processo, através das avaliações das propriedades mecânicas e escolha de formulação com mínimas variações de resultados em relação ao material “virgem”. Foram utilizados corpos de prova padrão, de um “*grade*” de Polipropileno muito utilizado na indústria de embalagens plásticas injetados com três misturas de PP, 20% reciclado e 80% virgem, 30% reciclado e 70% virgem, 40% reciclado e 60% virgem, comparando-as com o material 100% virgem. E observado a sua estabilidade física e mecânica em múltiplos repasses dos percentuais de reciclados estabelecidos para estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

Segundo Canevarolo Jr (2006 *apud* BATALIOTTI, 2016, p.14) a palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição de baixo peso molecular. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

A resposta de um polímero a forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada à sua estrutura molecular dominante. De fato, um esquema de classificação para esses materiais é feito de acordo com seu comportamento frente a uma elevação na temperatura. Os termoplásticos (ou polímeros termoplásticos) e os termofixos (ou polímeros termofixos) são duas subdivisões. Os termoplásticos possuem mobilidade molecular mediante ao aquecimento, e cristalizam quando submetidos ao resfriamento, o que lhes conferem uma característica de reversibilidade à aplicação de temperatura. Em uma escala molecular, conforme a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias diminuem (pelo maior movimento das moléculas), tal que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Uma degradação irreversível ocorre quando a temperatura de um polímero termoplástico fundido for aumentada excessivamente. Além disso, os termoplásticos são relativamente macios, possuem cadeias flexíveis devido a suas cadeias lineares ou com algumas estruturas ramificadas. Esses materiais são fabricados normalmente com aplicação simultânea de calor e pressão. Exemplos de polímeros termoplásticos comum incluem o polietileno (PE), poliestireno (PS), poli (etileno tereftalato) (PET) e cloreto de polivinila (PVC) (CALLISTER, 2012).

### 2.2 POLIPROPILENO

De acordo com Bataliotti (2016) e Araújo (2010) o polipropileno (PP) é um polímero termoplástico, semi-cristalino, reciclável pertencente ao grupo das poliolefinas. Apresenta como principais características a baixa densidade ( $0,905 \text{ g/cm}^3$ ), com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-20^\circ \text{ C}$  e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de  $165^\circ \text{ C}$ , alta resistência a rupturas por flexão e fadiga, alta resistência química a solventes, boas propriedades elétricas e baixo custo.

Com uma diversidade bastante abrangente de aplicações que incluem embalagens rígidas e flexíveis, descartáveis, tubos e produtos injetados para os mais variados usos. A indústria petroquímica disponibiliza vários tipos de polipropilenos, tais como: PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. O PP homopolímero contém apenas o monômero propeno em sua cadeia molecular e, sendo predominantemente de configuração isotática, pode atingir um grau de cristalinidade de até 60% (NASCIMENTO, TIMÓTEO e RABELLO, 2013).

### 2.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIPROPILENO

O polipropileno é produzido através de uma reação de polimerização, a partir do seu principal monômero, o propeno ( $C_3H_6$ ). A reação ocorre na presença de catalisadores estereoespecíficos, do tipo Ziegler-Natta ou metallocênico, em que a sua estereoespecificidade tem como característica a capacidade de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica, conforme mostrado na Figura 1, ocorrendo em bateladas ou em reatores contínuos, em condições de operação de temperatura variando de 50 a 80° C e pressão de 5 a 25 atm (OLIVEIRA, 2016).

**Figura 1:** Representação esquemática da reação de polimerização do PP



**Fonte:** Adaptado de Oliveira 2016

### 2.2.2 MORFOLOGIA

A definição da estrutura morfológica do polipropileno é complexa, uma vez que é composta por quatro tipos de esferulitos. Sendo que a estrutura cristalina formada e o seu tamanho são dependentes das taxas de nucleação e de crescimento dos cristais, que, por conseguinte definirão as propriedades físicas do polímero. A razão entre as taxas citadas pode ser controlada variando-se as velocidades de resfriamento e incorporação dos agentes nucleantes. De maneira geral, estruturas cristalinas menores influenciarão nas propriedades mecânicas do polímero, no que se refere num aumento da resistência a flexão e na

transparência, bem como uma diminuição na rigidez e na resistência térmica (OLIVEIRA, 2016).

### 2.2.3 COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO

Segundo Strapasson (2004), o comportamento mecânico dos polímeros depende da sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura, e das condições de ensaio. Em que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), representa a temperatura da mobilidade das cadeias moleculares, devido a rotação dos grupos laterais em torno da cadeia principal. Sendo o comportamento flexível ou rígido e frágil do material determinado pela temperatura ambiente, onde o polímero encontra-se. Se a temperatura ambiente for maior que a  $T_g$  do polímero este exibira comportamento flexível; se estiver abaixo da sua  $T_g$  e não apresentar outras transições secundária, o material é rígido e frágil.

A cristalinidade de um polímero é influenciada fortemente por fatores definidos durante a síntese. Desta maneira as propriedades de massa molar e a sua distribuição, estereorregularidade (regularidade de cadeia) e a morfologia do PP são estabelecidas durante a síntese, ainda que possam ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização, mudanças nas propriedades relativas à alterações na cristalização do material. As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. As regiões semi-cristalinas do polipropileno são unidas às regiões amorfas levando a significativas alterações nas propriedades mecânicas, onde processos de recristalização a temperaturas acima de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  impactam nas propriedades de deflexão térmica (HDT), resistência ao impacto, densidade e módulo de elasticidade. (FIEBIG *et al.*, 1999 *apud* STRAPASSON, 2004).

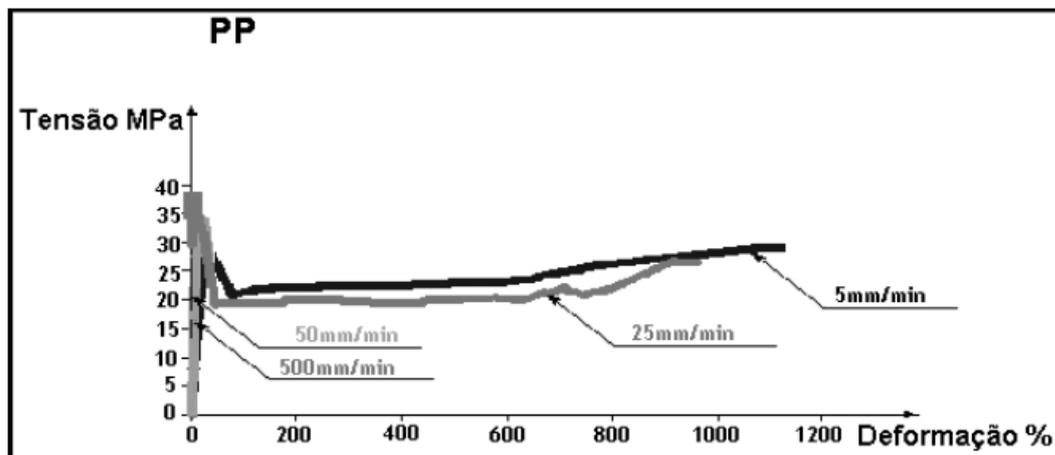
Na determinação das propriedades mecânicas de um polímero é importante saber os efeitos da variação de fatores como temperatura e tempo de ensaio para um dado material, porque é ambígua a classificação dos polímeros conforme apenas o perfil das curvas de tensão versus deformação, ao considerar-se o caráter viscoelástico dos polímeros. Demais fatores como tipo de esforço, geometria do corpo de prova e condições ambientais, também influencia o comportamento frágil ou dúctil exibido dos polímeros. (STRAPASSON, 2004)

A classificação dos mecanismos de fratura dos materiais poliméricos não se baseia analogamente aos mecanismos descritos para os materiais metálicos, por que devido das características viscoelásticas dos polímeros, onde é notável a importância dos processos de relaxação, um mesmo polímero pode exibir várias curvas de tensão versus deformação para dadas condições experimentais. Os mecanismos de fratura frágil são caracterizados por altos módulos elásticos e baixas taxas de deformação (menor que 20%), já as curvas típicas de fraturas dúcteis podem ser análogas as exibidas pelos elastômeros, apresentando estiramento a

frio e formação de pescoço, onde a tensão aumenta até atingir o limite de escoamento, cai e por conseguinte a deformação fica localizada na seção mais estreita do corpo de prova. (STRAPASSON, 2004).

A Figura 2 mostra um perfil típico da curva tensão *versus* deformação para o PP, onde se observa estiramento a frio (escoamento localizado) nas amostras tracionadas a 5, 25 e 50 mm/min Costa *et al.* (2000 *apud* STRAPASSOM, 2004). O corpo de prova nesses ensaios torna-se não uniforme a partir da formação do pescoço com a seção transversal exibindo duas diferentes áreas, a inicial e a correspondente ao pescoço. Após a conversão completa do corpo de prova nessa seção menor do pescoço, ocorre um aumento significativo de tensão antes da ruptura do polímero tracionado a 25 mm/min, reforçado pela orientação (STRAPASSON, 2004).

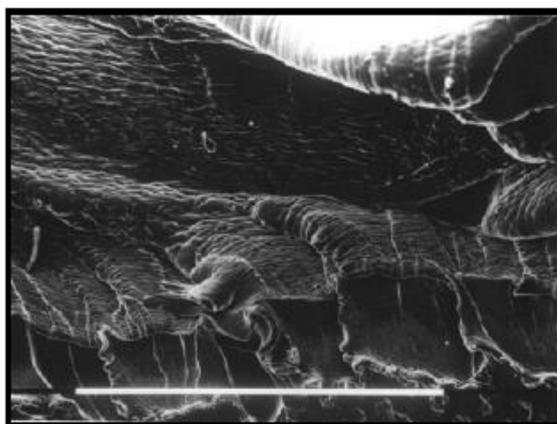
Figura 2: Efeito da velocidade de resposta do PP ao ensaio de tração uniaxial



Fonte: Adaptado de COSTA *et al.*, 2000 *apud* STRAPASSOM, 2004

Mesmo quando tracionado a altas e rápidas taxas de solitação mecânica de tração o PP apresenta um comportamento dúctil, como pode ser observado na micrografia de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície de fratura, Figura 3 (STRAPASSON, 2004).

**Figura 3:** Micrografia da superfície de fratura de PP tracionado a 500 mm/min.(Aumento: 78 X)



**Fonte:** (COSTA *et al.*, 2000 *apud* STRAPASSON, 2004)

Devido à geometria do corpo de prova, mesmo a maior velocidade de ensaio não é suficiente para forçar uma fratura frágil à temperatura ambiente já que a Tg do PP fica em torno de 0°C, ou seja, o material é bastante flexível à temperatura ambiente (STRAPASSON, 2004). As propriedades mecânicas típicas do polipropileno, incluem um módulo de Young entre 1,25 e 2,40 GPa e resistência de 33 MPa Kausch (1987 *apud* STRAPASSON, 2004). No entanto, estes valores podem ser alterados devido às características do polipropileno específico e suas condições de processamento. De acordo com Kalay e Belvis (1997 *apud* STRAPASSON, 2004) variando os parâmetros tempo (0,4 a 1 s), temperatura do fundido (205 a 240°C) e pressão de injeção (100 a 160 bar) em moldagens com o PP, alcançaram variações de módulo (2100 a 2600 MPa) e resistência à tração (38 a 55 MPa) significativas.

### 2.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Novas estruturas são formadas durante o processamento, envelhecimento térmico ou causado por intempéries nos plásticos pós consumo, o que os diferencia das “virgens”, no que se refere à ocorrência de mudanças irreversíveis nos níveis molecular e morfológico, culminando com a alteração das propriedades físicas e mecânicas, induzidas quimicamente, termomecanicamente e por radiação (OLIVEIRA, 2016).

A degradação de polímeros termoplásticos torna-se inevitável e proeminente, diante da exposição a condições ambientais como a temperatura, tempo e/ou tensão mecânica, radiação, impurezas diversas (resíduos de polimerização agentes contaminantes orgânicos ou inorgânicos e umidade), resultando juntamente com a ação de um ou mais agravantes na perda da resistência mecânica, fragilização(aumento do módulo de elasticidade), a descoloração, escamação, fadiga mecânica por estresse cíclico térmico e a quebra de tensão associada a um fluido agressivo,

chamado de *Stress Cracking*. Diante disto as poliolefinas como o PP, apresentam resistência insatisfatória às intempéries (OLIVEIRA, 2016).

A degradação de um material polimérico, depende do seu tipo, forma de processamento, uso podendo ser causada por diversos eventos á exemplo de reações químicas, de natureza intra ou intermoleculares, processos de despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas (OLIVEIRA, 2016).

Segundo Oliveira (2016) a degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termohidrolítica, termooxidativa, fotooxidativa, etc. Estes mecanismos acabam por ocorrer durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso pratico do produto moldado. Por exemplo, durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto durante exposição ao ambiente ocorrem fotooxidação, termooxidação e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra das cadeias, macro radicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar à formação de ramificações, reticulações, redução no peso molecular ou até mesmo a despolimerização.

### 2.3.1 DEGRADAÇÃO MECÂNICA

A degradação mecânica de polímeros submetidos a esforços mecânicos ou a tensões mecânicas é uma questão muito ampla, pois compreendem diversos fatores como a fratura, processamento, modificações químicas induzidas por tensões mecânicas aplicadas ou cisalhamento. A resposta de um polímero a uma tensão mecânica aplicada irá depender de sua estrutura química, interações intermoleculares, do tempo de aplicação de tal tensão, da temperatura e do histórico de processamento do polímero analisado (OLIVEIRA, 2016).

A representação da degradação mecânica é expressa por mudanças físicas induzidas por esforços de cisalhamento, independente da temperatura. O esforço mecânico aplicado causara fratura em operações de mistura a frio, moagem ou mastigação, podendo ocorrer também em operações de modificação do artefato polimérico como corte, serragem, furação ou usinagem. Podendo ocorrer também em algumas aplicações, nas quais o material polimérico é submetido a todo o momento a uma tensão mecânica, á exemplo de filetes de roscas de tampas de recipientes (OLIVEIRA, 2016).

### 2.3.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

O fenômeno da degradação térmica nos polímeros é expresso basicamente pela ruptura de ligações químicas pela ação das temperaturas de utilização, na ausência de oxigênio. Os polímeros possuem uma alta sensibilidade térmica, em virtude de sua natureza orgânica, formada por ligações covalentes, exibindo baixos valores de temperaturas de uso e, por

consequentes energias de dissociação de ligações. Podendo estas ligações serem quebradas pela aplicação de energias de dissociação igual ou superior as das ligações intramoleculares do polímero na forma de aquecimento por um dado período (BATALIOTTI, 2016; OLIVEIRA, 2016).

As temperaturas de decomposição térmica ( $T_d$ ) de um polímero aumentam proporcionalmente com o aumento da força intramolecular, embora não haja correlação com a suas temperaturas de fusão ( $T_m$ ), a qual é fortemente dependente das forças de interação intermoleculares. Assim a degradação térmica raramente é iniciada na utilização dos produtos poliméricos, mas assume uma grande importância quando são iniciados os processos de extrusão, pois em contrapartida inicia-se a termooxidação. (BATALIOTTI, 2016)

A influência das interações intra e intermoleculares na decomposição térmica dos polímeros são representadas na forma como o calor será transportado dentro da massa polimérica, ou seja, a sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá uma degradação térmica e o contrário uma degradação superficial (BATALIOTTI, 2016; OLIVEIRA, 2016).

Outro fator relevante na estabilidade térmica dos polímeros é a mobilidade das macromoléculas a uma dada temperatura. O grau de mobilidade das cadeias é afetado integralmente pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina localiza-se no material polimérico depois de processado.

O grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento possui uma significativa relevância na estabilidade térmica dos polímeros, pois um polímero com baixo grau de cristalinidade exibe um maior grau de enovelamento, levando a uma maior restrição de movimentos macromoleculares e conseqüentemente uma menor dissipação de energia térmica, com uma maior probabilidade de quebra de ligações químicas (OLIVEIRA, 2016).

### 2.3.3 DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA

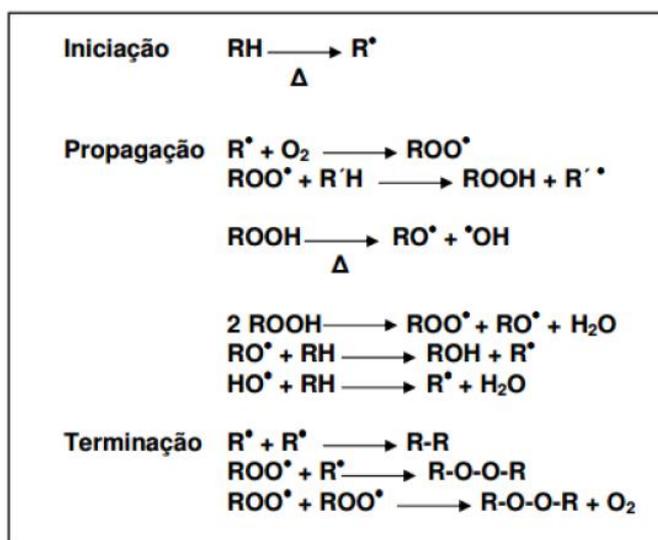
É a degradação provocada por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciados por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento. É dependente da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula (RABELLO, 2000 apud GIANELLI, 2010).

De acordo com Batallioti (2016) e Gianelli (2010) na maioria dos polímeros a oxidação ocorre em reação através de radicais livres. É um processo de autooxidação que se caracteriza por dois fatores: (i) autocatálise e (ii) pode ser inibida por componentes externos (aditivos). As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 4, que compreendem as etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação, sendo o polímero representado pela sigla RH.

O acréscimo de energia superior a energia de dissociação das ligações intramoleculares leva a ocorrência de um processo de clivagem heterolítica do polímero, podendo ser gerado na cadeia principal ou não, ou ainda das impurezas presentes.

Os radicais livres alquil gerados na etapa de iniciação ( $R^\bullet$ ), que são altamente reativos com oxigênio sendo envolvidos na etapa de propagação gerando radicais peroxílicos ( $ROO^\bullet$ ) e por conseguinte hidroperóxidos ( $ROOH$ ) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações finais da etapa de terminação não são instáveis e formam novos radicais livres. Os hidroperóxidos e seus produtos de decomposição são responsáveis pelas mudanças na estrutura molecular e massa molar dos polímeros, refletindo perdas nas propriedades mecânicas (impacto, flexão, resistência a tração e alongação) e mudanças nas propriedades físicas (perda na transparência, microfissuras, amarelamento) (RABELLO, 2000 *apud* BATALIOTTI, 2016).

**Figura 4:** Mecanismo geral de oxidação



**Fonte:** (RABELLO, 2000 *apud* BATALIOTTI, 2016)

## 2.4 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

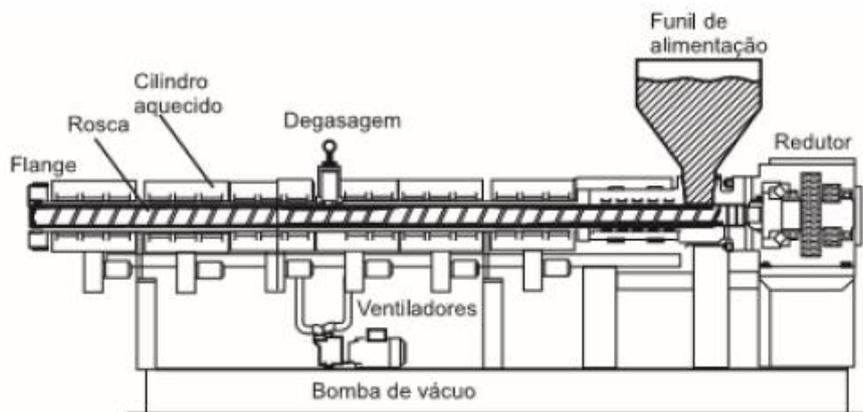
### 2.4.1 EXTRUSÃO

A palavra “*extrusão*” vem do grego, empurrar para fora. Essa frase descreve corretamente o processo de extrusão, que é, na sua essência, uma bomba que fornece continuamente uma corrente de material para uma ferramenta que dá forma, ou para algum

outro processo de moldagem subsequente. Na extrusão de plásticos, granulados ou pellets e qualquer outro material a ser misturados a eles, são alimentados através de um funil de alimentação acoplado à extrusora. Do funil, o material passa através de um orifício no topo da extrusora (garganta de alimentação) para a rosca. Esta rosca, que gira dentro do cilindro, transporta o plástico para regiões aquecidas do cilindro, onde a combinação de aquecimento externo e aquecimento por fricção funde o plástico. A rosca move o plástico fundido para frente até sua saída através de um orifício no final da extrusora, ao qual uma matriz é acoplada. A matriz dá forma ao fluxo de plástico fundido que passa através dela, que é imediatamente resfriado num tanque de água para solidificar o plástico, mantendo assim a forma criada pela matriz. A saída da extrusora é, portanto, uma parte contínua (extrusado).

Uma máquina extrusora é composta pelos seguintes elementos: motor elétrico (promove o acionamento da rosca); conjunto de engrenagens redutoras (sistema responsável pela capacidade de transmissão de energia através de torque do motor para a rosca), funil de alimentação, cilindro (promove a cobertura por inteiro da rosca a partir do funil), rosca (onde ocorre o transporte do material), matriz de conformação, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo. A Figura 5 mostra, esquematicamente, os principais componentes de uma extrusora (RODOLFO JR, NUNES e ORMANJI, 2006 *apud* BATALIOTTI, 2016).

**Figura 5:** Representação esquemática de um extrusora



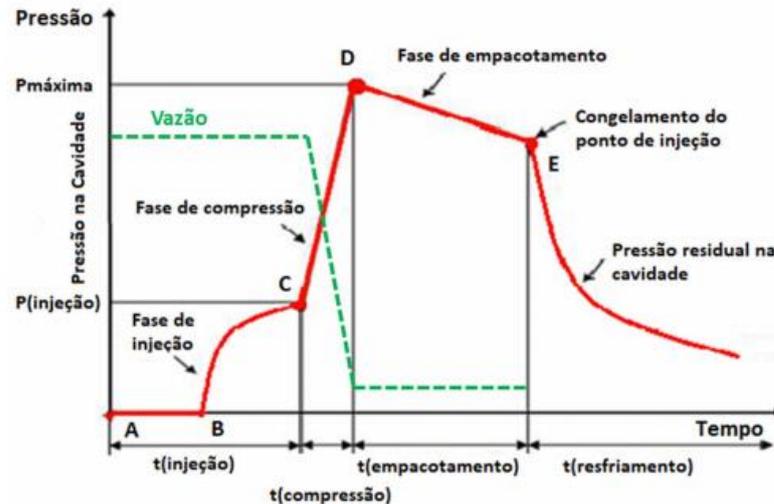
**Fonte:** (RODOLFO JR, NUNES e ORMANJI, 2006 *apud* BATALIOTTI, 2016)

## 2.4.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Segundo Estácio (2004 *apud* PISANU, 2018) a moldagem por injeção é um dos principais responsáveis na produção em larga escala da indústria de produtos plásticos. Esse processo tem seu funcionamento descrito pelo aquecimento da massa polimérica através de um cilindro, colocado sob pressão e alimentado no interior de um molde onde é resfriado e

assumindo a sua forma. Processo que esse que possui estágios definidos em plastificação, preenchimento, recalque e resfriamento. (PISANU, 2018)

**Figura 6:** Ilustração dos Estágios de Processo durante Injeção



Fonte: Adaptado de Huang (2007, apud PISANU 2018)

Segundo Huang (2007, apud PISANU, 2018) nesses estágios do processo é existente uma variação de pressão em cada etapa, observado na Figura 6. Sendo a primeira etapa no ponto A, com molde vazio até atingir o ponto B, que aumenta a pressão com a resistência do fluxo ao tocar as paredes do molde durante o preenchimento do molde até o ponto C. Neste ponto, o molde encontra-se totalmente preenchido, e a partir deste ocorre a elevação da pressão com a compressão do material para garantir todo o preenchimento da cavidade atingindo o maior pico de pressão, ponto D. Nesta etapa o material fundido possui tendência a contração volumétrica, definida pelo tipo de material, e para garantir o dimensional do produto injetado, o fundido é mantido sobre pressão com posterior adição de mais material para preencher os vazios existentes pela contração até o congelamento do canal de alimentação, ponto E. Iniciando assim de forma gradual o processo de resfriamento, que por meios de procedimentos podem ter suas velocidades maiores ou menores, determinando a velocidade da queda de pressão.

No processo de moldagem por injeção existem 2 tipos de variáveis de controle, as de processo e as de máquina. Que segundo Cavalheiro (2007, apud PISANU 2018) tem a temperatura de massa, taxa de resfriamento, pressão da cavidade e velocidade de escoamento como as principais macros variáveis de controle de processo e influenciam diretamente na qualidade do produto.

Como variáveis de máquina existem uma vasta gama de controles, que são:

- Temperatura do Cilindro de Aquecimento
- Velocidade da Rosca Plastificadora

- Velocidade de Rotação do Parafuso
- Tempo de Residência
- Pressão de Injeção
- Pressão de Recalque
- Tempo, Posição ou Pressão de Comutação
- Temperatura do Fluido de Resfriamento do Molde
- Vazão do Fluido de Resfriamento do Molde
- Tempo de Resfriamento
- Contra Pressão
- Curso de Dosagem
- Pressão de Fechamento
- Força de Fechamento

Segundo PISANU (2018) esses controles são responsáveis pela seguridade da qualidade e reprodutibilidade das peças injetadas, oferecendo um amplo conjunto de ajustes que podem ser alterados para otimização da produção. Os valores dessas variáveis aplicados acertadamente promovem qualidades e reprodutibilidade das propriedades mecânicas, óticas, dimensionais e acabamentos superficiais, fora que ajudam a impedir formação de defeitos nos produtos finais. (CAVALHEIRO, 2007; PEIXOTO, 2009 apud PISANU 2018)

## 2.5 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO DURANTE A EXTRUSÃO

Segundo Babetto e Canevarollo (2000) mudanças nas propriedades do polipropileno podem ser motivadas por degradação térmica durante o processamento ou até mesmo ocasionada por características geométricas da rosca de extrusão, podendo potencializar o processo de degradação de um polímero.

Durante o processamento do polipropileno fatores como a temperatura e taxa de cisalhamento, podem originar a formação de microradicaís através das hemólises de ligações C-H e C-C. A interação de oxigênio molecular ou resíduos catalíticos com o polímero, podem contribuir para a formação de radicaís livres, que reagem na presença de oxigênio formando hidroperóxidos em qualquer estágio do processo de extrusão. As mudanças químicas resultantes da oxidação térmica do PP consistem principalmente em formação de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres,  $\gamma$  lactonas, produtos voláteis e principalmente a água (POPISIL e KLEMCHUK, 1990 apud COAQUIRA, 2008).

O decréscimo das propriedades mecânicas e físicas do PP são consequência única e exclusiva da redução drástica de sua massa molar, podendo esta redução ocorrer através da cisão  $\beta$  dos macroradicaís alcóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos. Podem haver

também a decomposição de macrorradicais peróxi, com efeito semelhante (COAQUIRA, 2008; OLIVEIRA, 2016).

A degradação termomecânica do polipropileno observada por Hinsken et. al (1991, apud COAQUIRA, 2008; OLIVEIRA, 2016), também é outro fator motivador da redução drástica da massa molar do PP no processamento via extrusão monorosca, além da degradação termooxidativa. Neste caso a degradação é causada pelo cisalhamento, no qual ocorre um aumento da concentração de grupos carbonílicos e insaturações, que está em função do número de extrusões. Este processo não leva a reticulação do polipropileno, ocorrendo somente a redução da sua massa molar ponderal média durante o processo de degradação sem a presença de agentes estabilizantes. Os mecanismos de cisão de cadeias conduzem a uma redução de massa molar principalmente pela cisão  $\beta$  e ruptura de radicais peróxi.

Coaquira e Canevarollo (2009) estudaram a degradação termomecânica do polipropileno extrudado uma única vez em diferentes temperaturas de extrusão: 180, 200, 220 e 240 °C, observando a função da distribuição de cisão de cadeia, concluindo que em temperaturas mais baixas de 180 e 200° C, o mecanismo do polipropileno ocorre preferencialmente por cisão de cadeia com alguma ramificação ou reticulação. Nas temperaturas de extrusão de 220 e 240° C no mecanismo de degradação envolve essencialmente a cisão de cadeias do tipo preferencial, ou seja, o número de cisões aumenta proporcionalmente com o aumento da massa molar inicial da cadeia polimérica.

## 2.6 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO DURANTE A INJEÇÃO

O processo de moldagem por injeção pode levar a degradação do polímero, devendo os parâmetros do processo serem bem ajustados, para a obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas. A velocidade e a pressão de injeção, o perfil de temperatura e a orientação molecular induzida, a temperatura de resfriamento do molde, entre outros, são parâmetros importantes no processo de injeção. O PP é um polímero altamente sensível as condições de resfriamento, já que é muito cristalino. Amostras de PP resfriadas lentamente dão origem a materiais frágeis devido ao favorecimento do crescimento de esferulitos. Um resfriamento rápido e/ou do uso de agente antinucleantes força o material a se tornar mais homogêneo e dúctil, porque os esferulitos não têm tempo suficiente para crescerem e fragilizarem o material. A temperatura é um parâmetro extremamente importante em todas as fases do ciclo de injeção, por influenciar o aquecimento e resfriamento do material. Se a temperatura de processamento for muito baixa, o material apresenta alta viscosidade e por consequência maior tensão de cisalhamento, o que leva a fratura na massa fundida e más propriedades do produto final. Por outro lado, quando altas temperaturas de processamento são usadas, há a oxidação e cisão das cadeias na presença de O<sub>2</sub>, causando a degradação do material

Billiani e Fleischmann (1990 *apud* OLIVEIRA, 2016), normalmente monitorada por medidas de viscosidade ou mesmo por cromatografia.

## 2.7 RECICLAGEM DOS POLÍMEROS

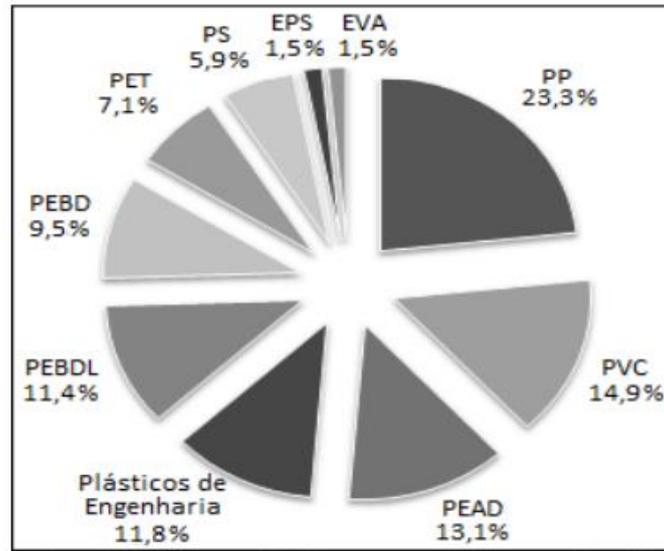
A preocupação com a poluição ambiental iniciou-se após a segunda guerra mundial, quando se registrou um aumento significativo na produção mundial de plásticos. O plástico segundo a sua forma de descarte é classificado em duas categorias: pós-industrial e pós-consumo. O plástico pós-industrial é proveniente majoritariamente por processos de transformação e produção, aparas, rebarbas etc. Já os plásticos pós-consumo, são aqueles resíduos originados pelos consumidores, sendo representado em maior percentual por embalagens (OLIVEIRA, 2016).

Devido a uma maior disseminação no uso dos plásticos na modernidade a sua participação percentual nos resíduos sólidos urbanos tem se tornado cada vez maior, embora a sua reciclagem, reuso e recuperação apresentem uma valores muito baixos comparativamente com outras classes de materiais, como o alumínio e o aço que atingem cerca de 63 % e 40% respectivamente de tudo o que é consumido (SPICANÉ e DE PAOLI, 2005).

De acordo com o Compromisso Empresarial da Reciclagem (CEMPRE), em 2010, ano em que foi aprovada a Lei 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no país, foram consumidas 5,9 milhões de toneladas de resinas plásticas pelos brasileiros, em contrapartida apenas 19% dos plásticos rígidos (usados para fabricar embalagens e outros objetos resistentes) e filmes (matéria prima de sacolinhas plásticas) foram reciclados no país. Fora um número extremamente baixo, uma vez que grande parte dos plásticos no Brasil segue para lixões, aterros sanitários ou são incinerados. Neste cenário o Brasil ocupava a nona posição no ranking mundial da reciclagem de plástico, atrás de países como Alemanha (34%), Suécia (33,2%), Bélgica (29,%) e Itália (23%), sendo que nestes países boa parte do plástico sucateado é encaminhada para incineração.

Em razão dos dados divulgados em 2015, pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2014, quatro anos após a sanção da (PNRS), a participação do Brasil no cenário mundial da produção de resinas termoplásticas, foi representada em 2,7 %, constituindo-se na participação mais expressiva dentre os países da América Latina. O consumo de plástico anual per capita brasileiro, girou em torno de 35 kg/hab, representando um consumo bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que possuem um consumo per capita de aproximadamente 100 kg/hab. A principal resina termoplástica consumida no Brasil, é o PP, representado por valor percentual em massa, em torno de 23,3 %, conforme dados sobre o consumo de resinas termoplásticas no país, representados na Figura 7.

**Figura 7:** Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em termos percentuais



Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2015)

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST), cerca de 80 % dos resíduos sólidos urbanos são recolhidos por caminhões, tendo como destinação final lixões, aterros sanitários ou estações de reciclagem, sendo que neste cenário os materiais plásticos são representados por uma parcela de 13,5 %, instituindo-se como o principal material reciclável, que é enterrado, ao invés de receber uma destinação correta (ABIPLAST, 2015). Conforme pesquisa do Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (IPEA), a perda em termos financeiros e ambientais em virtude da destinação inadequada do plástico, é representada por uma fração de R\$ 5,08 bilhões ao ano (IPEA, 2012).

Alguns fatores que se constituem em empecilhos do ponto de vista técnico para reciclagem dos plásticos, segundo Burillo et.al (2002 *apud* OLIVEIRA, 2016) são: compatibilidade, contaminação, degradação, reticulação, valor relativamente baixo da resina virgem, regulamentações governamentais sobre o setor. De acordo com (Spicané E De Paoli, 2005) os principais consumidores de plásticos separados do lixo são as empresas recicladoras, sendo as mais interessadas as dos segmentos de embalagens e automotivo. É possível economizar 50 % de energia com o uso do plástico reciclado.

### 2.7.1 METODOLOGIAS DE RECICLAGEM

De acordo com (Spicané E De Paoli, 2005) a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

*Reciclagem primária:* também chamada de reciclagem mecânica pré-consumo, baseia-se na recuperação e, por conseguinte conversão, dos resíduos poliméricos na própria indústria

geradora, á exemplo, de aparas provenientes de moldes ou setores de corte e artefatos defeituosos, por meio de métodos de processamento padrão, para a produção de produtos com características de desempenho semelhantes àquelas dos produtos produzidos por meio de resina virgem.

*Reciclagem secundária:* também citada de reciclagem mecânica pós-consumo, ocorre através do reprocessamento dos resíduos poliméricos simples (formados por apenas um tipo de resina), provenientes dos resíduos sólidos urbanos, que podem vir misturados a outros tipos de produtos, demandando um processo ou uma combinação de processos mecânicos, para lhe conferir uma boa separação e, por conseguinte transformação em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem.

*Reciclagem terciária:* chamada também de reciclagem química, ocorre através de processos termoquímicos para a produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos, que podem ser usados para produção de matéria primas para a fabricação de novas resinas virgens ou substâncias de interesse da indústria.

*Reciclagem quaternária:* também recebe o nome de reciclagem energética, ocorre por meio da submissão de resíduos poliméricos á processos de tratamento térmico, objetivando a recuperação de energia contida nos resíduos tratados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

##### 3.1.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o polipropileno (copolímero propeno-eteno) e resíduos industriais moídos, deste mesmo polímero, o qual possuem 1% de pigmento branco em sua formulação originaria. As propriedades deste polímero encontram-se disponíveis na Tabela 1, disposta de resultados informados pela fabricante (Braskem).

**Tabela 1:** Algumas propriedades dos polímeros utilizados.

Propriedades	Dados da Ficha Técnica do Fabricante	Unidades
Índice de Fluididez	60	g/10min
Densidade	0.903	g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Elasticidade	1350	MPa
Resistência a Tração no Escoamento	27	MPa
Alongamento no Escoamento	4.5	%
Resistência ao Impacto	55	J/m

**Fonte:** Braskem (2019)

### 3.1.2 EQUIPAMENTOS.

#### 3.1.2.1 Extrusora dupla rosca

**Figura 8:** Extrusora de dupla rosca co-rotante Kraus Maffei ZE30



Fonte: Própria

Foi utilizada uma extrusora de dupla rosca co-rotante Kraus Maffei ZE30, com diâmetro de rosca de 30mm e comprimento do barril de 1500mm, a qual possui doze zonas de aquecimento ao longo do comprimento do barril e mais uma na matriz. Esta extrusora tem capacidade de taxa de alimentação de até 60kg/h e uma velocidade de rotação das roscas até 600rpm. O alimentador é do tipo cônico e controle gravimétrico automático BRABENDER.

#### 3.1.2.2 Injetora

**Figura 9:** Injetora ROMI Modelo Primax



Fonte: Própria

Para obtenção dos corpos de prova utilizou-se uma injetora ROMI modelo Primax, com capacidade de 100 toneladas de força de fechamento e parafuso universal de diâmetro 50mm.

Possui razão L/D de 20 para atender a maior quantidade de tipos de resinas possíveis, com boa eficiência.

### 3.1.2.3 Plastômetro

Foi utilizado um plastômetro da DSM modelo MI3P segundo a norma ASTM D 1238-10 (230°C/2,16kg)

### 3.1.2.4 Máquina Universal de Ensaio

**Figura 10:** Máquina de Ensaio Universal EMIC DL2000



**Fonte:** Própria

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 para determinação da resistência dos materiais em ensaios de tração, compressão, flexão, dobramento com capacidade de 20 kN.

### 3.1.2.5 Martelo Pendular (Ensaio de Impacto)

**Figura 11:** Martelo Pendular EMIC AIC1



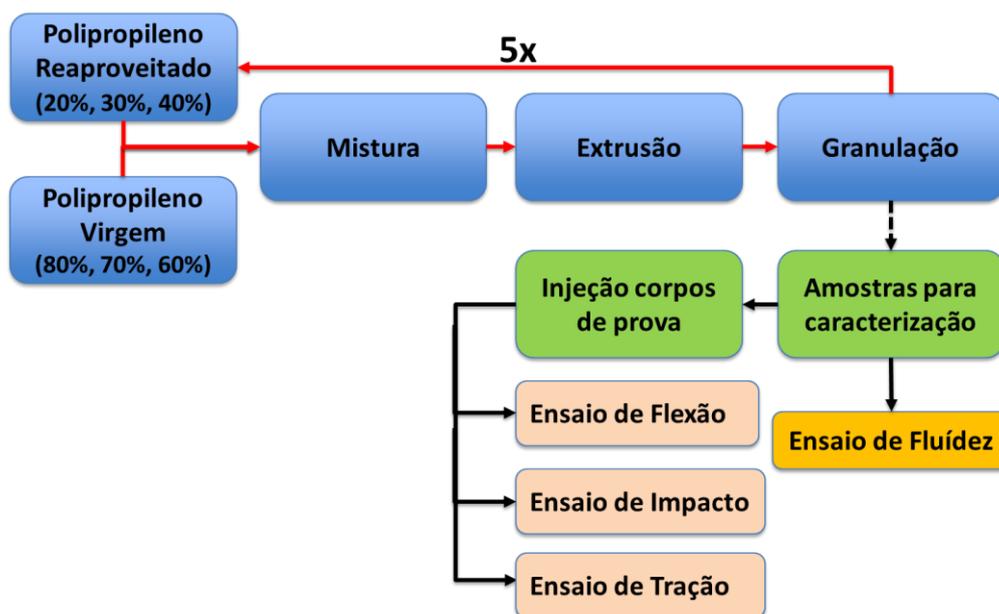
Fonte: Própria

Um Martelo Pendular EMIC, modelo AIC 1, com martelo de 2,7 J foi utilizado para os ensaios de resistência a impacto, realizados seguindo a norma ISO 180 ou norma ASTM D256.

## 3.2 METODOLOGIA.

Os materiais foram processados sem a adição de aditivos ou de estabilizantes nas formulações trabalhadas, que contemplam o incremento de 20%, 30% e 40% de resíduos industriais no polipropileno virgem e sendo reprocessados por cinco vezes com essas mesmas condições, seguindo o procedimento ilustrado no fluxograma abaixo com o intuito de simular um ciclo produtivo.

**Figura 12:** Fluxograma de Processamento



Fonte: Própria

### 3.2.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Com a pretensão de avaliar qual formulação forneceria melhores condições de estabilidade de processamento sem grandes perdas nas propriedades mecânicas, foram desenvolvidas 15 formulações, Tabela 2, resultantes do planejamento experimental orientado pelo fluxograma da Figura 12.

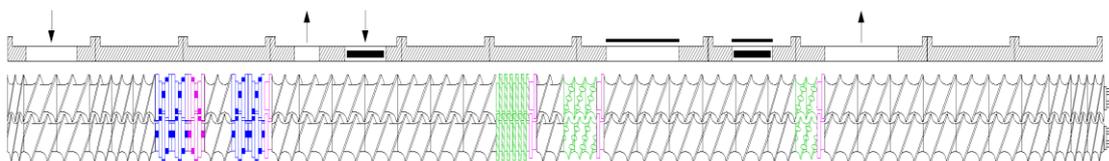
**Tabela 2:** Tabela de Formulações Utilizadas para Estudo de Viabilidade

Formulações	PP Virgem	PP Reaproveitado				
		1º Repasse (R1)	2º Repasse (R2)	3º Repasse (R3)	4º Repasse (R4)	5º Repasse (R5)
PP20-R1	80%	20%				
PP20-R2	80%	20%				
PP20-R3	80%		20%			
PP20-R4	80%			20%		
PP20-R5	80%				20%	
PP30-R1	70%	30%				
PP30-R2	70%	30%				
PP30-R3	70%		30%			
PP30-R4	70%			30%		
PP30-R5	70%				30%	
PP40-R1	60%	40%				
PP40-R2	60%	40%				
PP40-R3	60%		40%			
PP40-R4	60%			40%		
PP40-R5	60%				40%	

Fonte: Própria

Em virtude de as formulações serem constituídas somente de polipropileno, não houve necessidade de desumidificação do material por esse possuir características hidrofóbicas. Os materiais foram previamente pesados e pré-misturados em um misturador rotativo, em seguida foram dosados através de um alimentador gravimétrico BRABENDER em uma extrusora dupla rosca co-rotante Kraus Maffei ZE30 com perfil de rosca conforme Figura 13. Este perfil é configurado com um bloco de malaxagem no início para certificar a fusão do polímero utilizado, e posteriormente elementos de misturas dispersivos e distributivos normalmente utilizados para compostagem de polímero com fibras.

**Figura 13:** Configuração do Perfil de Rosca



Fonte: Adaptado do WinTXS

As amostras preparadas foram processadas mediante as seguintes condições: taxa de alimentação de 10Kg/h e velocidade de rotação de rosca de 200rpm. O perfil de temperatura utilizado nas 11 zonas, em ordem respectiva ao longo do barril foi de:  $Z_1=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_2-Z_4=180^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_5-Z_6=185^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_7-Z_8=190^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_9=200^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_{10}-Z_{11}=210^{\circ}\text{C}$ , em uma matriz com temperatura em  $210^{\circ}\text{C}$  e obtenção da temperatura de massa por volta de  $215^{\circ}\text{C}$ . A faixa de temperatura trabalhada foi estabelecida mediante conhecimento bastante difundidas na área.

Após a preparação dos materiais por extrusão o material granulado foi separado. Foram preparados corpos de prova em uma injetora ROMI modelo Primax com capacidade de 100t de força de fechamento. As condições de injeção foram: pressão de injeção de 800bar; razão de injeção com perfil de  $80\text{cm}^3/\text{s}$  à  $40\text{cm}^3/\text{s}$ ; recalque com 4s de 500 bar; perfil de temperatura do canhão de  $T_1=210^{\circ}\text{C}$ ;  $T_2=200^{\circ}\text{C}$ ;  $T_3=190^{\circ}\text{C}$ ;  $T_4=180^{\circ}\text{C}$ ; bico de injeção a  $210^{\circ}\text{C}$  com ciclo de resfriamento em 35s no molde e temperatura da água de resfriamento aproximadamente em  $30^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.2 ENSAIO DE INDICE DE FLUIDEZ

O ensaio de índice de fluidez, *melt flow index* (MFI), foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1238-10 ( $230^{\circ}\text{C}/2,16\text{kg}$ ), tanto para a amostra padrão como em todas as 15 formulações, com o objetivo de observar a alteração ou estabilidade entre o material com os percentuais de reaproveitamento em relação ao material de base puro.

### 3.2.3 ENSAIO DE IMPACTO

O ensaio de impacto IZOD foi realizado numa máquina EMIC, modelo AIC 1, com martelo de 2,7 J seguindo a norma ISO 180 da *International Organization for Standardization*. Foram usados 10 corpos de provas para este procedimento para execução do ensaio para cada formulação.

### 3.2.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado com base na norma ISO 527, usada para materiais poliméricos. Procedimento realizado na máquina universal de ensaio EMIC DL 2000, usando uma velocidade de ensaio de 5mm/min, foram usados 6 corpos de provas para execução do ensaio para cada formulação.

### 3.2.5 ENSAIO DE FLEXÃO

O ensaio de flexão foi realizado seguindo norma ISO 178, usada para materiais poliméricos. Foi usado máquina EMIC DL 2000 para execução do ensaio com uma velocidade de ensaio de 2mm/min, foram usados 6 corpos de provas para execução do ensaio para cada formulação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1.1 ENSAIO DE INDICE DE FLUIDEZ

Os resultados encontrados referentes ao índice de fluidez (MFI), para o polipropileno virgem e após cinco ciclos de extrusão nas quantidades de 20%, 30% e 40 % de material reprocessado adicionado ao PP virgem são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Resultados do Ensaio de Índice de Fluidez (*Melt Flow Index*)

<b>Amostra</b>	<b>MFI (g/10 min)</b>	<b>Aumento (%)</b>
<b>VIRGEM</b>	55	-
<b>PP20R1</b>	57,9	5,27
<b>PP20R2</b>	55	0
<b>PP20R3</b>	57,4	4,36
<b>PP20R4</b>	58,4	6,18
<b>PP20R5</b>	54,6	-0,72
<b>PP30R1</b>	64	16,36
<b>PP30R2</b>	57	3,64
<b>PP30R3</b>	54,6	-0,72
<b>PP30R4</b>	60,8	10,54
<b>PP30R5</b>	60,5	10,00
<b>PP40R1</b>	58,9	7,09
<b>PP40R2</b>	57,6	4,73
<b>PP40R3</b>	57,3	4,18
<b>PP40R4</b>	56,7	3,09
<b>PP40R5</b>	58,2	5,82

**Fonte:** Própria

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, de maneira geral nota-se que houve um leve aumento do índice de fluidez em todas as composições em relação ao polipropileno virgem, com a adição do material já processado. Sobretudo para as amostras do primeiro ciclo de extrusão (R1) em todas as composições estudadas, sendo observado o incremento mais expressivo desta propriedade para a amostra PP30R1. A flutuação nos resultados encontrados pode ser explicada pelos fatores de desvio padrão de medição das amostras, bem como a falta de

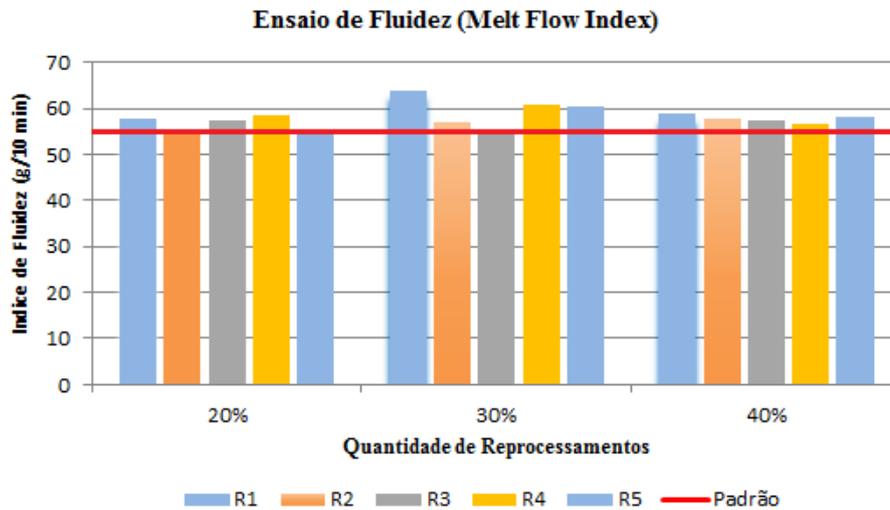
distribuição na mistura e alimentação do material nas composições estudadas. Porém é notado que esta variação não impõe valores expressivos, visto que a tabela de propriedades fornecida pela fabricante, apresenta o índice de 60g/10min e a amostragem testada para o lote virgem, foi de 55g/10min, sob os mesmos parâmetros de testes descritos na norma ASTM D 1238 (230 °, 2,16 Kgf). Estes resultados sugerem, de forma geral, que houve degradação do material sob múltiplas extrusões, através do mecanismo de cisão de cadeias, levando a quebra de cadeias, diminuindo o peso molecular do polímero e conseqüentemente, da viscosidade, acarretando um aumento do índice de fluidez. No entanto, pela forma aplicada esse fenômeno não acarretou um aumento descontrolado da fluidez mesmo com diversas extrusões como observado nas obras de Martins e De Paolli (2002).

Nos estudos de Martins e De Paolli (2002), nos treze ciclos de extrusão trabalhados, houve um aumento do índice de fluidez, em razão do número de ciclos a que o PP foi exposto. Houve um incremento de 30% até o sétimo ciclo, chegando a 95 % no décimo terceiro, indicado pelos autores como influência do mecanismo de degradação por cisão molecular. Acarretando na redução do peso molecular, aumentando-se a possibilidade de mobilidade das cadeias poliméricas, que se orientam melhor, levando a uma maior predisposição a cristalização.

González-González et al. (1998), também estudaram a influência de múltiplas extrusões no PP, em dezenove ciclos, variando-se apenas a temperatura da matriz. Os resultados obtidos indicaram um aumento do MFI, que segundo os autores, é mais significativo para temperaturas mais elevadas da matriz. Contudo, neste trabalho, as composições estudadas, não foram afetadas de maneira tão expressiva, havendo uma variação menor da fluidez, sendo a máxima, de 16,36%, atendendo o objetivo de estabilidade na variação desta propriedade e, por conseguinte estabilização do processo de injeção do material.

Podendo ser melhor observado na Figura 14 essa variação do índice de fluidez em função do número de processamentos do polipropileno em seus respectivos percentuais.

**Figura 14:** Resultados do Índice de Fluidez (MFI) das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos

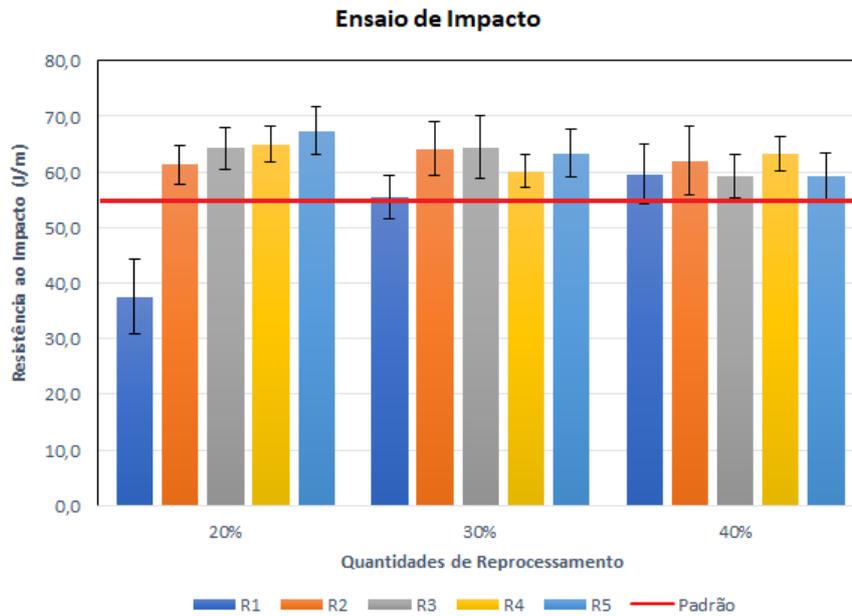


Fonte: Própria

#### 4.1.2 ENSAIO DE IMPACTO

Os ensaios mecânicos são utilizados para simular os esforços reais que uma matéria prima ou um produto final será submetido em condições normais de uso, e conhecer as consequências destas solicitações mecânicas torna-se de grande importância quando está relacionado a alterações do que já se está em uso, e se propõem a coisas novas. No que se propõem este estudo, adicionar cargas de matéria prima reaproveitada do processo produtivo das peças. Segundo Canevarolo (2002), o estudo do comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de enorme importância, haja vista o grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem, como, por exemplo, choques mecânicos em quedas, batidas, etc. Assim, a resistência ao impacto é frequentemente utilizada como fator de decisão na seleção de materiais. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod a que foram submetidos os corpos de prova das amostras coletadas.

**Figura 15:** Ensaio de Impacto Izod das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos



Fonte: Própria

De maneira geral, pode-se afirmar que os resultados obtidos nos ensaios realizados foram satisfatórios e correspondentes aos resultados esperados. Contudo, deve-se considerar que o resultado abaixo do esperado obtido para a formulação PP20R1 foi desconsiderado neste estudo pela possível existência de falhas inerentes na preparação do corpo de prova ao entalhar a peça, pois segundo Canevarolo (2002), variações no ângulo da ponta do entalhe permitem caracterizar quanto o polímero é sensível ao entalhe.

**Tabela 4:** Média dos resultados de Resistência ao Impacto Izod dos percentuais com seus respectivos reprocessamentos

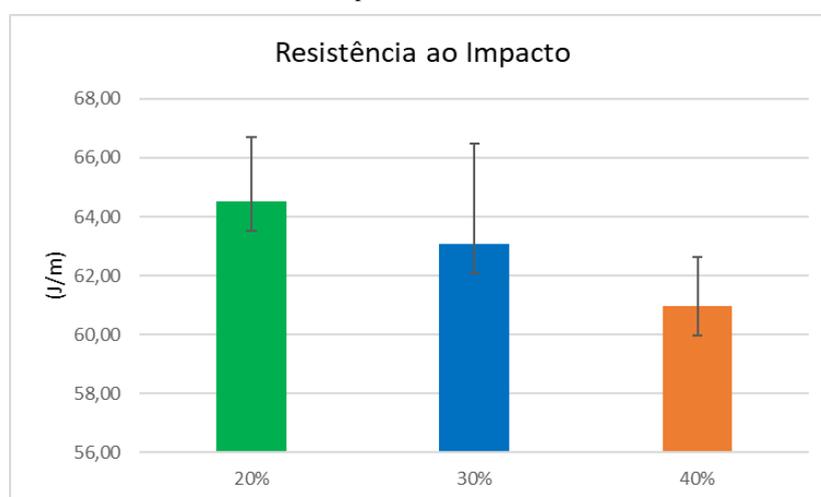
Amostra	Resistência ao Impacto
<b>100% Virgem</b>	55,00*
<b>Polipropileno + 20% Reaproveitado</b>	64,53±4,74
<b>Polipropileno + 30% Reaproveitado</b>	63,07±4,37
<b>Polipropileno + 40% Reaproveitado</b>	60,96±4,92

Fonte: Própria \*Conforme ficha de dados do fabricante

A Tabela 4 apresenta os valores médios obtidos dos ensaios de impacto realizados nas amostras de PP com 20%, 30% e 40% de material reaproveitado. Com isso, é possível notar que houve uma diminuição na absorção de energia de impacto nos corpos de prova, à medida que aumentou o percentual de material reaproveitado. Essa menor absorção de energia demonstra que o material se tornou menos tenaz à medida que aumentou o percentual de incorporação de

material reaproveitado. Segundo Paoli (2008), existem características estruturais dos polímeros que influenciam diretamente no comportamento mecânico dos mesmos, tais como: a estrutura química, grau de cristalinidade, massa molar, presença de plastificantes, presença de agentes de reforço entre outros, e todas estas características estruturais são modificadas durante processos de degradação. Além da adição das cargas de matérias é preciso associar aos resultados o processo de múltiplas extrusões ao qual o material também foi submetido, o que corrobora com os estudos de Valéria Ramos (2004), sobre a degradação do polipropileno submetido a múltiplas extrusões, em que se afirma que múltiplos processamentos mudam as propriedades reológicas; não apenas a viscosidade é reduzida, mas também há uma perda da elasticidade do polímero.

**Figura 16:** Media dos resultados de Resistencia ao Impacto Izod dos Percentuais com seus respectivos reprocessamentos



Fonte: Própria

A redução no valor da resistência ao impacto demonstra a quantidade máxima que o material reaproveitado deve ser incorporado na matéria prima para que seja mantida a condição de aprovação e uso do produto. Todavia o resultado, ainda sim, foi satisfatório à medida que se manteve em valores próximos do PP virgem que é de 55 J/m, conforme folha de dados da fabricante.

#### 4.1.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi ferramenta fundamental para realizar a análise das propriedades mecânicas em relação à tensão máxima, tensão de escoamento (limite de escoamento), deformação específica na ruptura e escoamento e atribuições do módulo de elasticidade sob o esforço de tração. Os resultados encontrados para essas características encontraram-se distribuídos na Tabela 5.

**Tabela 5:** Resultados do Ensaio de Resistência a Tração

Formulações	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade Sob Tração (MPa)	Deformação Específica na Ruptura (%)	Deformação Específica no Escoamento (%)
PP20R1	25,61±0,30	15,52±0,40	1326±57	8,76±0,84	1,75±0,1
PP20R2	23,37±0,46	15,01±0,74	1350±33	5,73±0,33	1,72±0,04
PP20R3	23,05±0,19	15,11±0,65	1313±44	5,21±0,96	1,76±0,05
PP20R4	22,99±0,37	15,10±0,41	1338±16	5,57±1,08	1,77±0,03
PP20R5	23,55±0,21	15,79±0,52	1329±27	5,34±0,5	1,83±0,06
PP30R1	21,58±0,26	13,63±0,91	1264±12	4,07±0,27	1,73±0,06
PP30R2	23,34±0,30	14,63±0,72	1312±12	5,46±0,94	1,79±0,06
PP30R3	22,70±0,64	13,95±0,46	1269±22	4,61±0,36	1,77±0,03
PP30R4	23,64±0,25	15,23±0,62	1343±34	5,54±0,49	1,80±0,05
PP30R5	23,52±0,16	15,12±0,58	1383±30	5,32±0,48	1,77±0,06
PP40R1	22,53±0,20	14,22±0,60	1219±32	7,33±0,75	1,83±0,07
PP40R2	23,24±0,28	15,24±0,41	1304±14	6,13±1,53	1,82±0,05
PP40R3	23,12±0,25	15,80±0,23	1348±40	3,86±0,22	1,81±0,04
PP40R4	24,09±0,23	16,43±0,25	1409±32	3,96±0,29	1,82±0,03
PP40R5	24,63±0,53	16,63±0,25	1393±44	4,80±0,92	1,85±0,04

Fonte: Própria

Os valores da Tabela 5 apresentam bons resultados para as propriedades expostas, quando analisados os coeficientes de variação das amostras estudadas através do procedimento aplicado, tendo sua maior variação na deformação específica na ruptura do material chegando a um valor máximo de 28,59%. Ao analisar a tensão máxima da amostragem nota-se um valor de 3,94% de variação entre todas as formulações, e ao isolarmos os percentuais das composições observa-se um decréscimo da variação da tensão máxima conforme a tabela 6 :

**Tabela 6:** Níveis de variação da tensão de máxima

Nível de PP Reprocessado (%)	Variação da tensão Máxima (%)
20	4,57
30	3,70
40	3,54

Fonte: Própria

No entanto, conforme afirmado por Canevarolo (2006), embora a resistência do material polimérico na ruptura tenha sido amplamente utilizada como parâmetro de controle, a tensão onde ocorre o escoamento é mais importante a nível de engenharia, pois, além deste ponto, o material polimérico deforma-se irreversivelmente. Logo a observação do coeficiente de variação nas propriedades de escoamento se torna mais importante para análise da aplicação. Na tabela 7

são apresentados os níveis de variações da tensão de escoamento :

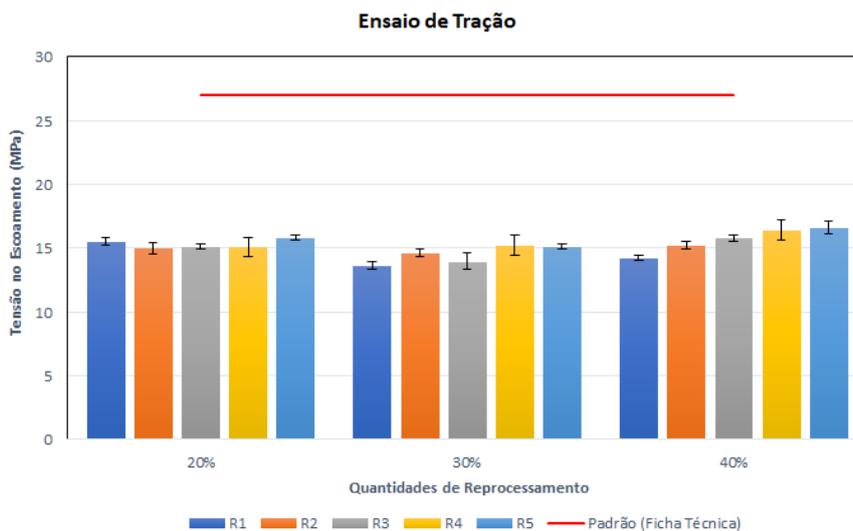
**Tabela 7:** Níveis de variação da tensão de escoamento

Nível de PP Reprocessado (%)	Varição Tensão de Escoamento (%)
20	2,19
30	4,86
40	6,26

Fonte: Própria

Esses valores possuem tendência de maior flutuação dos resultados com o aumento do valor de material reutilizado, demonstrando aumento da instabilidade do produto com o nível de reaproveitamento e reprocessamento, que também pode ser observado no Figura 17.

**Figura 17:** Ensaio de Resistência a Tração das amostras de PP virgem com a incorporação de percentuais de PP reciclado após 5 reprocessamentos



Fonte: Própria

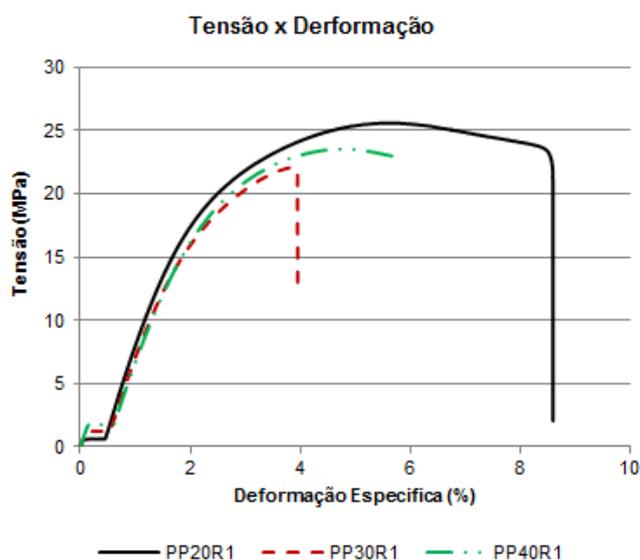
Segundo Henri Tresca, com a teoria de falhas Tresca em materiais dúcteis, tem como objetivo a análise de deformações plásticas. Nesses materiais, a falha é observada quando o material entra na fase de escoamento. Neste estado a tensão atuante ultrapassa o limite elástico do material causando, assim, falhas permanentes na estrutura.

Apesar do nível de variação estar satisfatório e adequado para identificação da formulação mais estável, os valores encontrados para a tensão de escoamento estão muito abaixo do esperado ao comparar com o valor fornecido pela fabricante para a resina utilizada. Este fenômeno apresentado nos resultados impressos para tal propriedade corrobora com a análise dos resultados exibidos para avaliação da propriedade do índice de fluidez (MFI), onde

foi observado que o mecanismo de cisão de cadeias, leva a quebra das cadeias poliméricas das amostras, o que acarreta um decréscimo no alinhamento destas estruturas, ocasionando em uma maior desregularidade na estrutura molecular das amostras analisadas, tornando-as mais suscetíveis a exibirem um comportamento frágil, mediante a submissão ao esforço de tração.

Semelhantemente essa discrepância entre o resultado encontrado experimentalmente e o fornecido pela folha de dados da fabricante também foi observada no trabalho de Oliveira (2016), que se constituiu na investigação do comportamento mecânico e térmico de misturas de polipropileno virgem reprocessadas sob múltiplas extrusões, utilizando o Polipropileno H301 da Braskem, que exibiu um valor médio de resistência à tração no escoamento de aproximadamente, 19MPa, para o material virgem processado, enquanto a Braskem aponta um valor de 34MPa para a mesma propriedade em sua ficha técnica.

**Figura 18:** Curvas de Tensão x Deformação dos primeiros processamentos das amostras de PP virgem com a incorporação de Percentuais de PP reciclado



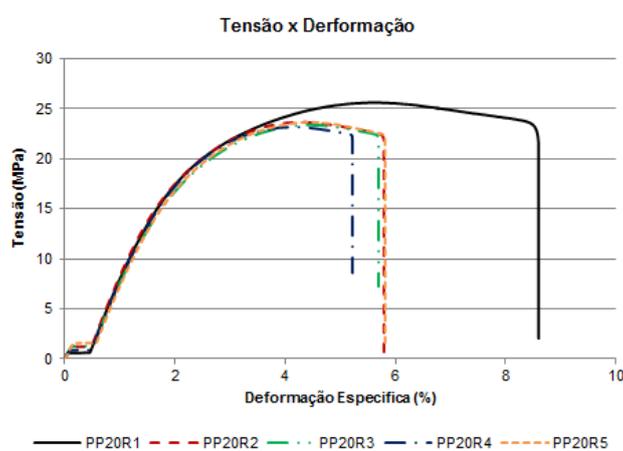
Fonte: Própria

No entanto, ao observar a curva de tensão x deformação dos primeiros processamentos em todos os níveis de reaproveitado, Figura 18, pode-se notar comportamento não tradicional para o polipropileno, com níveis muito baixos de deformação e comportamento muito próximo de um material frágil, conforme os dados apresentados na Tabela 5, mediante a comparação do valor informado para a deformação no escoamento pela fabricante, exposto na Tabela 1. Outro fator que pode influenciar na ocorrência deste fenômeno, são algumas características estruturais como a cristalinidade e a massa molar do polímero estudado, que segundo Canevarolo (2006) à medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam. E que as propriedades do polímero sob ruptura, tais

como: resistência na ruptura; deformação na ruptura e resistência ao impacto, serão diretamente afetadas pela massa molar enquanto seu aumento ou diminuição.

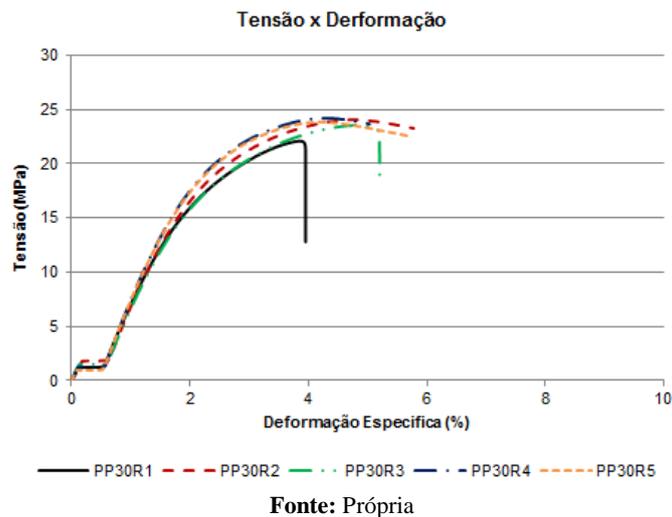
Diante disto, considerando o fato do polipropileno estudado possuir um alto índice de fluidez, indicando-se um baixo valor de massa molar, sugere-se que a resina estudada possui um baixo nível de deformação na ruptura. Podendo observar esse comportamento ao comparar dados de deformação no escoamento indicados pela fabricante de 4,5% da resina utilizada no atual estudo com a deformação de 11% da resina H301 estudada por Oliveira (2016) em sua pesquisa. Assim como esse fator tenha sido acentuado pela degradação termomecânica no reprocessamento do material, favorecendo as cisões de cadeias que segundo Canevarolo (2006) afetam preferencialmente as cadeias de maior massa molar do polipropileno. Além do excesso no tempo de resfriamento (35segundos) e o uso de uma temperatura de resfriamento elevada (30°C) no processo de injeção, tenha favorecido no aumento da cristalinidade e influenciando no escoamento do material pelo maior teor de moléculas atadoras.

**Figura 19:** Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 20% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento

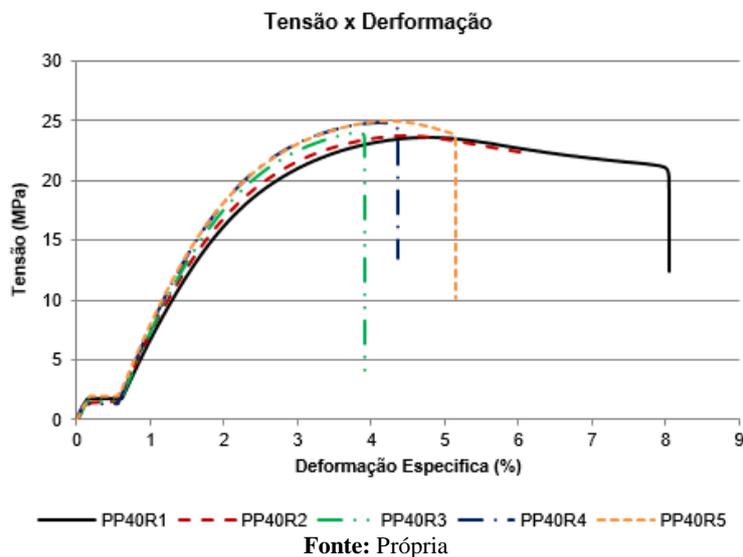


**Fonte:** Própria

**Figura 20:** Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 30% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento



**Figura 21:** Curvas de Tensão x Deformação das amostras de PP virgem com a incorporação de 40% de PP reciclado em 5 ciclos de processamento



Contudo, ao analisar apenas os resultados encontrados, fica exposto a equivalência para os três níveis de percentuais trabalhados com melhores viabilidades técnicas para a formulação com 20% de reprocessamento, seja pela estabilidade, como para os maiores valores das propriedades analisadas. E ao observar as curvas de tensão x deformação do Figura 19, 20, 21, para as 15 formulações estudadas, foi confirmado a ausência de tendência de fratura frágil acentuada pelo aumento do percentual de material reaproveitado, o que indica que esse fator não foi um motivador para tal falha.

#### 4.1.4 ENSAIO DE FLEXÃO

Conforme identificado por Oliveira (2016), o ensaio de flexão foi executado avaliando-se o módulo de elasticidade, bem como avaliar as propriedades de resistência a flexão

dos corpos de prova. Dados estes, relevantes para o estudo proposto.

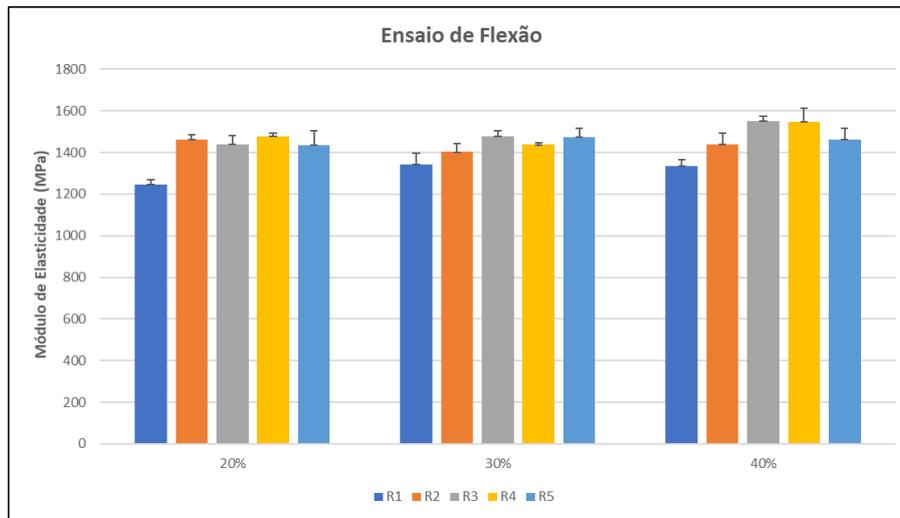
**Tabela 8:** Resultados do Ensaio de Resistência à Flexão

<b>Formulações</b>	<b>Tensão Maxima (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade Sob Flexão (MPa)</b>
<b>PP20R1</b>	34,69±0,65	1246±24
<b>PP20R2</b>	36,11±0,15	1461±23
<b>PP20R3</b>	36,15±0,38	1438±44
<b>PP20R4</b>	36,64±0,46	1477±14
<b>PP20R5</b>	36,56±0,36	1434±71
<b>PP30R1</b>	35,01±1,06	1343±53
<b>PP30R2</b>	35,91±0,54	1402±42
<b>PP30R3</b>	37,23±0,35	1477±26
<b>PP30R4</b>	36,30±0,55	1437±9
<b>PP30R5</b>	36,86±0,45	1475±41
<b>PP40R1</b>	32,16±0,87	1336±29
<b>PP40R2</b>	32,77±0,80	1440±51
<b>PP40R3</b>	33,98±0,44	1552±23
<b>PP40R4</b>	34,57±0,75	1548±64
<b>PP40R5</b>	33,45±0,67	1463±52

**Fonte:** Própria

Os resultados continuam positivos e sem alterações expressivas, não muito distante dos 1350MPa informados pela petroquímica, também pode ser melhor notado o aumento do módulo elástico diante do reprocessamento dos materiais, que é relacionado diretamente com sua rigidez, fato que corrobora com os resultados do ensaio de resistência ao impacto. Outro fator observado é o maior valor encontrado para a tensão máxima de resistência a flexão do material em relação ao valor informado sob tração. No entanto, considerando a ausência de medida referencial para esse valor, não é possível afirmar se aconteceram mudanças nas características do material, é apenas notado a estabilidade dos valores encontrados.

**Figura 222:** Resultados do Ensaio de Resistência à Flexão



**Fonte:** Própria

Segundo Canevarolo (2006) esta diferença de comportamento resulta do fato de que o material sofrendo o efeito de compressão durante o ensaio de flexão, na parede superior do corpo de prova, proporciona a redução de tamanho dos defeitos (falhas, microtrincas) do processamento enquanto que na parede inferior do corpo de prova que sofrem esforços de tração, estas falhas são acentuadas aumentando-se as microtrincas, podendo indicar uma investigação da microestrutura dos corpos de provas ensaiados sob tração afim de verificar se existiam falhas consideráveis que pudessem prejudicar os resultados de resistência à tração.

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, observou-se um aumento na rigidez nas amostras analisadas, mediante ao incremento percentual em massa de material reprocessado. Corroborando com a diminuição da tenacidade exibido à medida que se aumenta o percentual de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem, nas amostras ensaiadas em regime de resistência ao impacto.

Observou-se que para a tensão máxima, maiores níveis percentuais de material reprocessado adicionado, levam a um acréscimo na variação desta propriedade, mas o aspecto decisivo para inferência de mudanças na fragilidade das composições estudadas, foi à tensão de escoamento, em virtude da sua relevância em nível de engenharia para dada aplicação, haja vistas que além deste ponto o material deforma-se irreversivelmente.

Em relação à fragilidade, nota-se que para maiores percentuais de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem, não foi o fator determinante desta mudança na propriedade, comprovada pela não existência de tendências nas curvas demonstradas, tendo como

probabilidade a influência de parâmetros no processo de injeção relacionados ao tempo e temperatura de resfriamento, peso molecular e grau de cristalinidade. No entanto, o aumento do coeficiente de variação da tensão de escoamento à medida que se aumentou o percentual de material reprocessado adicionado orienta aumento da instabilidade do material. E ainda que os valores de resistência ao escoamento encontrado experimentalmente, estejam muito abaixo do informado pela fabricante da resina utilizada, indicando uma falha no tocante a ausência de preparação de uma amostra constituída de material 100 % virgem, o que poderia ser um melhor indicador para avaliação de mudanças da propriedade supramencionada, os valores encontram-se muito próximos entre si.

No que diz respeito aos resultados do ensaio de flexão, diferentemente do que ocorreu do ensaio de tração, houve uma variação no módulo de elasticidade das amostras ensaiadas neste regime, em virtude da ausência de extensômetro, bem como pela sua maior precisão de execução. Contudo, os resultados obtidos não exibiram alterações expressivas, em relação ao valor informado pela fabricante na propriedade em questão, sendo observado um aumento do módulo de elasticidade, mediante ao aumento do número de reprocessamentos, corroborando com o aumento da rigidez nos resultados de resistência ao impacto.

Para o índice de fluidez, pode-se considerar que as amostras analisadas não sofreram alterações negativas desta propriedade reológica em relação ao polipropileno virgem e também em função do número de reprocessos e material reprocessado adicionado. Não foram exibidas variações expressivas nos resultados obtidos, comparando-se com os valores desta propriedade fornecido pela fabricante da resina, bem como o obtido pela amostra do lote virgem testado.

De maneira geral, observou-se que os múltiplos reprocessos e as diferentes quantidades de material reprocessado adicionado ao polipropileno virgem não provocaram alterações relevantes nas propriedades mecânicas e reológicas das amostras analisadas.

Neste sentido conclui-se que existe a viabilidade técnica para o reaproveitamento do material no processo de aplicação em baldes de tintas no percentual em até 40%, indicados pelo controle na estabilidade das propriedades caracterizadas dos materiais testados.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F.J. **Estudo de Propriedades Mecânicas do Polipropileno Moldado por Injeção Em Insetos** De Resinas.2010. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica do Paraná-UFPR, Manaus, 2010.

Agência Brasil. **Brasil perde R\$ 5,7 bilhões por ano ao não reciclar resíduos plásticos**, 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: 27 de abr.2019

**Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST)**. Perfil 2014, 2015. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil\\_abiplast\\_20\\_14\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_20_14_web.pdf)> .Acesso em: 27 de abr.2019

BARROS, R. T. V. **Elementos de Gestão Resíduos Sólidos**. Belo Horizonte: Tessitura, 2012.

BATALIOTTI, D.M. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**.2016.43 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) -Universidade Tecnológica do Paraná-UFPR, Londrina, 2016.

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

CEMPRE. **Plástico Rígido - O mercado da reciclagem**. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>>. Acesso em: 09 jan. 2019

COAQUIRA, C. A. C. **Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros**.2008, 183p.Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

DE OLIVEIRA, M. C. B. R., **Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil**, Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

FERNANDES, Beatriz L.; DOMINGUES, Antonio J. **Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, núm. 2, 2007, pp. 85-87 Associação Brasileira de Polímeros, São Paulo, 2006

GIANELLI, C.E. **Utilização do polipropileno reciclado na fabricação de envoltórios de rodas para indústria automotiva.** 2010, 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -Universidade Taubaté, Taubaté, 2010.

HOLGUIN, Isabel Cristina Calle. **Estudo do comportamento do pp e pet reciclados submetidos a intempéries e suas possíveis aplicações,** Distrito Federal, 2015.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos – Relatório de Pesquisa, 2012.** Disponível em:<[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf)>. Acesso: 27 de abr. 2019

LEI FEDERAL Nº 12.305. Institui a **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**, Brasil, 02 de agosto de 2010.

NASCIMENTO, U. A.; TIMÓTEO, G. A.; RABELLO, M. S. **Efeito de plastificante à base de Poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do Polipropileno.** Polímeros, São Carlos, v. 23, p. 257 - 261, Abril, 2013.

OLIVEIRA, A.A. **Comportamento térmico e mecânico de misturas de polipropileno virgem e reprocessado por múltiplas extrusões.** 2016.103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

PIVA, A. M.; NETO, M. b., WIEBECK, h. **A reciclagem de PVC no Brasil.** In: Polímeros, São Carlos, v.9, n.4, out./ dez., 1999.

PISANU, Luciano. **Estudo da Força de Adesão em Polímeros Dissimilares Obtidos pelo Processo de Injeção Multicomponente: Aplicações em Compósitos com Fibra de Coco.** 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia.

RABELLO, Marcelo. **Aditivção de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2000.

ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais.** CETESB. São Paulo – SP, 1993.

ROLIM, A. Marques. **A Reciclagem de Resíduos Plásticos.** Porto Alegre – RS, 2000.

SANTOS, S. M. R.; VASCONCELOS, A. M.; BEZERRA, S. A. S., SANTOS, S. C. S. **O Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Efluentes na Indústria: Aspectos Ambientais, Econômicos, Sociais e Estratégicos**, 2012.

STRAPASSOM.R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004. 83p.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. **A Tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, v.28, n.1, p. 65-72, 2005.

**Curso Básico de Extrusão**. Lauro de Freitas,2014.23p. SENAI Cetind.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**. 2ª Edição. Editora Artliber, 2006.

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

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, VA; NEIRA-VELÁZQUEZ; GANGULO-SÁNCHEZ JL. **Polypropylene Chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusions. Polymer Degradation and Stability**, vol. 60,1998, p. 33-42.

RAMOS, Valéria Dutra; Costa, Helson Moreira da; Rocha, Marisa Cristina Guimarães. **Estudo da degradação do polipropileno por extrusões múltiplas**. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina