

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS**  
**RECICLADOS À BASE DE POLIOLEFINAS.**  
**UM ESTUDO PRELIMINAR**

---

**ROSELENE DE LUCENA ALCÂNTARA**

**CAMPINA GRANDE - PB**  
**OUTUBRO/1995**

---

**Roselene de Lucena Alcântara**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS  
RECICLADOS À BASE DE POLIOLEFINAS.  
UM ESTUDO PRELIMINAR**

**Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção  
do Grau de mestre.**

**Área de Concentração: Tecnologia de  
Materiais Não Metálicos**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Ph.D. Laura Hecker de  
Carvalho  
UFPB/CCT/DEMa**

**Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. M.Sc. Suédina M<sup>ª</sup>.  
de Lima Silva Ramos  
UFPB/CCT/DEMa**

**Campina Grande - PB  
Outubro/1995**



A347p Alcântara, Roselene de Lucena.  
Propriedades mecânicas de materiais reciclados à base de poliolefinas : Roselene de Lucena Alcântara. - Campina Grande, 1995.  
91 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.  
Referências.  
"Orientação : Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Laura Hecker de Carvalho, Prof<sup>ª</sup>. M.Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos".

1. Resíduos Sólidos - Plásticos. 2. Materiais Reciclados. 3. Poliolefinas. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Ramos, Suédina Maria de Lima Silva. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 628.4.043(043)

Dissertação defendida e aprovada, em 24 de Outubro de 1995, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores:



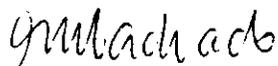
**Prof. Ph.D. Laura Hecker de Carvalho**

**Orientadora**



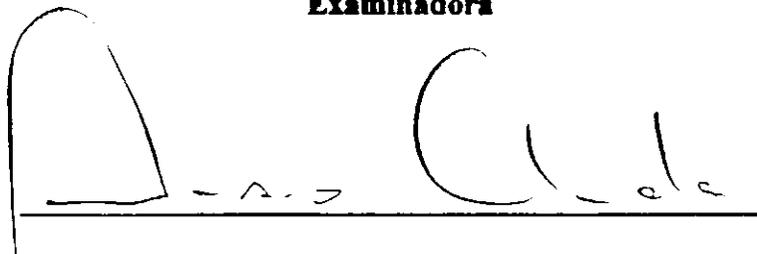
**Prof. M.Sc. Suédina M. de Lima Silva Ramos**

**Co-orientadora**



**Prof. M.Sc. Edna Celie da C. Machado**

**Examinadora**



**Eng. M.Sc. Dionísio Chiaranda**

**Examinador**

**Campina Grande - PB**

**Outubro/1995**

Partes desta Dissertação foram publicadas ou apresentadas em Congressos:

1. TÍTULO: Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. I - Influência das Condições de Processamento  
VEÍCULO: Revista Polimeros. Ciência e Tecnologia (Jul/Set 1995)
  
2. TÍTULO: Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. II - Influência da Incorporação de Estabilizantes  
VEÍCULO: III Congresso Brasileiro de Polimeros  
LOCAL: Rio de Janeiro, 30/10 a 02/11 de 1995
  
3. TÍTULO: Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. III - Influência da Incorporação de um Reciclado como Agente Compatibilizante  
VEÍCULO: II ERCEMAT (Encontro Regional de Ciências e Engenharia de Materiais)  
LOCAL: Natal-RN, em 11-12/09/1995
  
4. TÍTULO: Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. IV - Influência da Incorporação de Agentes Compatibilizantes  
VEÍCULO: Argentine Polymer Symposium 1995  
LOCAL: Huerta Grande (Córdoba Hills), Argentina, 22-24/11/1995

## **DEDICATÓRIA**

**A meus pais, Geraldo Gomes Alcântara e Milady Lucena Alcântara, pelo constante incentivo, dedicação e apoio moral prestados.**

**Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos, pela força e incentivo transmitidos.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu perseverança para transpor os obstáculos desta caminhada, e serenidade para aceitar as coisas que não posso mudar, coragem para tentar mudar as que posso e sabedoria para distinguir entre elas.

À orientadora, professora Ph.D. Laura Hecker de Carvalho, pela dedicação, apoio, revisão do texto, ensinamentos transmitidos, atenção dispensada a este trabalho e pela colaboração na versão ao inglês.

À co-orientadora, professora M.Sc. Suédina M<sup>a</sup>. de Lima Silva Ramos, pelos ensinamentos transmitidos, críticas construtivas, revisão do texto, fornecimento de boa parte do material bibliográfico, bem como pelo apoio e incentivo, concedidos desde o início, que contribuíram decisivamente para a conclusão desta dissertação.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do professor Ph.D. Kepler Borges França, pelo apoio concedido, e das secretárias M<sup>a</sup>. José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pela atenção, colaboração e forma afável de tratamento.

Ao professor Marcus Vinicius Lia Fook (DEMa/UFPB/CCT), pela atenção e auxílios prestados, bem como pelo apoio concedido desde o início.

Ao professor Antônio Gouveia de Souza (CCEN/DQ/UFPB-Campus I), pela realização da caracterização espectroscópica.

A Polyútil S/A - Indústria e Comércio de Materiais Plásticos, pela concessão do material reciclado.

A Polibrasil S/A Indústria e Comércio, pela concessão do polipropileno e realização da caracterização termo-mecânica.

A Polialden Indústria e Comércio S/A, pela concessão dos polietilenos.

A Ciba-Geigy S/A - Divisão de Aditivos, pela concessão dos estabilizantes.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFPB/CCT) pela utilização do equipamento de Análise Térmica Diferencial.

Aos funcionários do laboratório do DEMa. Mário Limeira Queiroz e Marcos Antônio Soares, pela contribuição concedida no decorrer da etapa experimental desta dissertação.

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

Ao meu irmão Rosendo Lucena Alcântara, pela colaboração e apoio prestados na fase de digitação.

Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de convivência e colaboração.

Em especial aos colegas que, junto comigo, palmilharam a difícil escalada do mestrado, desejo que tenham êxito no caminho que seguirem.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Surgimento da Reciclagem de Plásticos.....	4
2.3 Reciclagem de Plásticos.....	6
2.3.1 Reciclagem Química (Terciária).....	6
2.3.2 Reciclagem Energética (Quaternária).....	8
2.3.3 Reciclagem Mecânica (Primária/Secundária).....	9
2.4 Organizações Brasileiras Envolvidas na Reciclagem de Plásticos.....	11
2.5 Separação e Seleção dos Materiais Plásticos Provenientes do Lixo Urbano.....	13
2.6 Sistemas de Codificação.....	14
2.7 Fracionamento dos Plásticos Recicláveis.....	17
2.8 Aditivção dos Plásticos Recicláveis.....	21
2.9 Efeitos do Reprocessamento.....	22
2.10 Aplicações dos Plásticos Reciclados.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	28
4. METODOLOGIA.....	34
4.1 Introdução.....	34
4.2 Materiais.....	34
4.3 Preparação das Amostras.....	37
4.3.1 Coleta e Separação dos Materiais Reciclados.....	37
4.3.2 Mistura e Moldagem.....	41
4.4 Caracterização.....	42
4.4.1 Caracterização Térmica.....	43
4.4.2 Caracterização Termo-Mecânica.....	43
4.4.3 Caracterização Mecânica.....	44
4.4.4 Caracterização Espectroscópica.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Introdução.....	45
5.2 Influência das Condições de Processamento.....	45
5.2.1 Caracterização Térmica.....	45
5.2.2 Caracterização Termo-Mecânica.....	47

5.2.3 Caracterização Mecânica .....	48
5.2.4 Caracterização Espectroscópica .....	51
5.3 Efeito da Incorporação de Estabilizantes .....	53
5.3.1 Caracterização Mecânica .....	53
5.4 Influência da Incorporação de Agentes compatibilizantes .....	61
5.4.1 Reciclado Urbano/Industrial .....	61
5.4.2 Polímeros Virgens .....	64
5.4.2.1 Incorporação de Polietilenos .....	64
5.4.2.2 Incorporação de Polipropileno .....	68
6. CONCLUSÕES .....	71
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....	73
8. ANEXOS .....	74
ANEXO 1-Análise Estatística - Método da Rejeição de Dados .....	74
ANEXO 2-Curva de DSC do reciclado urbano .....	75
ANEXO 3-Curva de DSC do reciclado urbano/industrial .....	76
ANEXO 4-Tabela dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após submetido a oito ciclos de extrusão .....	77
ANEXO 5-Tabelas dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação dos aditivos .....	78
ANEXO 6-Tabela dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação do reciclado urbano/industrial .....	80
ANEXO 7-Tabelas dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação dos polímeros virgens .....	81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## LISTA DE TABELAS

1-Densidade dos materiais plásticos presentes no lixo urbano .....	18
2-Propriedades físicas dos polímeros utilizados .....	36
3-Propriedades térmicas do reciclado urbano em função do ciclo de extrusão.....	46
4-Índice de fluidez do reciclado urbano .....	48
5-Influência das condições de processamento do reciclado urbano.....	77
6-Influência da incorporação de 0,2% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano .....	78
7-Influência da incorporação de 0,3% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano .....	78
8-Influência da incorporação de 0,4% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano .....	79
9-Influência da incorporação de 0,6% do Recyclostab 811 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano .....	79
10-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial nas propriedades mecânicas do reciclado urbano .....	80
11-Influência da incorporação do PEAD JV 060 U nas propriedades mecânicas do reciclado urbano.....	81
12-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M nas propriedades mecânicas do reciclado urbano.....	82
13-Influência da incorporação do PP KM 6100 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano.....	83

## LISTA DE FIGURAS

1-Esquema de separação por densidade dos principais plásticos presentes no lixo urbano.....	20
2-Esquema de coleta e separação dos materiais reciclados.....	40
3-Influência do número de extrusões na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.....	49
4-Influência do número de extrusões no alongamento na ruptura do reciclado urbano.....	50
5-Influência do número de extrusões no módulo de elasticidade do reciclado urbano.....	50
6-Espectro de infravermelho do reciclado urbano conforme recebido da Indústria.....	52
7-Espectro de infravermelho do reciclado urbano após submetido a oito extrusões.....	52
8-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.....	54
9-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%.....	54
10-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%.....	55
11-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.....	56
12-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.....	56
13-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%.....	57

14-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%. .....	57
15-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%. .....	58
16-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%. .....	58
17-Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%. .....	60
18-Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%. .....	60
19-Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%. .....	61
20-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano. ....	62
21-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial no alongamento na ruptura do reciclado urbano. ....	63
22-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial no módulo de elasticidade do reciclado urbano. ....	63
23-Influência da incorporação do PEAD JV 060U na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano. ....	64
24-Influência da incorporação do PEAD JV 060U no alongamento na ruptura do reciclado urbano. ....	65
25-Influência da incorporação do PEAD JV 060U no módulo de elasticidade do reciclado urbano. ....	66
26-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano. ....	66
27-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M no alongamento na ruptura do reciclado urbano. ....	67
28-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M no módulo de elasticidade do reciclado urbano. ....	68

29-Influência da incorporação do PP KM 6100 na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano .....	69
30-Influência da incorporação do PP KM 6100 no alongamento na ruptura do reciclado urbano.....	70
31-Influência da incorporação do PP KM 6100 no módulo de elasticidade do reciclado urbano.....	70

## SIMBOLOGIA

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	- Terpolímero de acrilonitrila (A), butadieno (B) e estireno (S)
Abreplast	- Associação Brasileira dos Recicladores de Material Plástico
ASTM	- American Standards for Testing and Materials
$C_0CO_3$	- Carbonato de Cálcio
CEMPRE	- Compromisso Empresarial para Reciclagem
d	- Densidade ( $g/cm^3$ )
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura ou Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPa	- Giga Pascal
$g_c$	- Grau de cristalinidade (%)
HCl	- Ácido clorídrico
INPI	- Instituto Nacional de Propriedade Industrial
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	- Índice de fluidez ( $g/10min$ )
MPa	- Mega Pascal
PA	- Poliamida
PC	- Policarbonato
PEAD	- Polietileno de alta densidade
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PE's	- Polietilenos
PEV's	- Pontos de Entrega Voluntária
PET	- Poli (etileno tereftalato) ou Poli (tereftalato de etileno)
PLASTIVIDA	- Associação Brasileira de Reciclagem
PMMA	- Poli (metil metacrilato) ou Poli (metacrilato de metila)
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PSAI	- Poliestireno de alto impacto
PU	- Poliuretano
PVC	- Poli (cloreto de vinila)
Tm	- Temperatura de fusão cristalina ( $^{\circ}C$ )
$\Delta^1_1H(am)$	- Variação de entalpia de fusão da amostra
$\Delta^1_1H(100)$	- Variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

## RESUMO

A quantidade de resíduos plásticos presentes nos lixões tem aumentado muito nos últimos anos, causando danos ao meio ambiente e à saúde da população. Sendo os plásticos materiais potencialmente recicláveis, uma das alternativas mais viáveis para o tratamento destes materiais presentes nos lixos é submetê-los a um processo de reciclagem, transformando-os em um novo produto capaz de ser comercializado no mercado. Com base nisto avaliou-se neste estudo o desempenho de um material reciclado à base de poliolefinas, composto de resíduos plásticos urbanos oriundos da região Nordeste, para aplicações nos setores de embalagens, construção civil e de utensílios domésticos. Para tanto, estudou-se o efeito do número de extrusões e da incorporação de estabilizantes e agentes compatibilizantes, nas propriedades mecânicas do reciclado. Os resultados obtidos mostram que, se formulado adequadamente, este material tem potencial para ser utilizado nos setores domésticos, de embalagens, para produtos de higiene e limpeza, e construção civil.

## **SUMMARY**

In the last few years the amount of plastic residues in garbage dumps has vastly increased, causing great harm to the environment and to people's health. Since plastic materials are potentially recyclable, one of the most viable alternatives to treat these materials, present in garbage dumps, is recycling and this way turning them into new marketable products. This is the reason, in this work, the performance of a recycled polyolefinic plastic material obtained from urban residues from Northeastern Brazil, to be used in packaging, civil construction and domestic tools was evaluated. In order to do so, the material was repeatedly extruded and the effect of the number of extrusions as well as the addition of stabilizing and compatibilizing agents on its mechanical properties were investigated. The results show that, if properly formulated, this material has potential applications in domestic tools, packaging, sanitary and civil construction industrial sectors.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos está sendo dada muita ênfase à preservação do meio ambiente como forma de solucionar, em larga escala, os problemas ambientais. Um desses problemas é causado pelos resíduos plásticos já que, geralmente, estes materiais levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos [1].

O uso de plásticos é crescente na vida diária da população tendo-se em vista que novas e numerosas aplicações surgem com frequência [2]. Estes materiais são utilizados em quase todos os setores industriais como: construção civil, lazer, telecomunicações, indústria eletro-eletrônica, indústria automobilística, produtos médico-hospitalares, indústria têxtil, entre outros. Atualmente o setor de embalagens é o que mais se destaca na utilização do plástico. Aproximadamente 30% das resinas plásticas consumidas no Brasil destinam-se à indústria de embalagens [3]. Neste setor os materiais plásticos apresentam um tempo de uso muito curto, são descartados quase que instantaneamente e os destinos finais mais comuns para estes plásticos na maioria dos municípios brasileiros, são encostas de morros, córregos e valões, terrenos baldios e vazadouros a céu aberto. As consequências danosas deste quadro já são bastantes conhecidas em termos de impacto ao meio ambiente e à saúde da população. Neste sentido, algumas soluções alternativas visando minorar a quantidade desses resíduos presentes nos lixões têm sido propostas. Dentre elas as mais populares são a incineração e a reciclagem dos resíduos [2]. A incineração é um método bastante utilizado e comumente feito sem reaproveitamento de energia, somente com o intuito de diminuir o volume dos resíduos plásticos presentes nos lixões [4]. Se bem que a simples queima do resíduo plástico para seu uso como combustível economize energia, a sua recuperação em um produto acabado geralmente dobra esta economia [5].

A reciclagem desponta como uma das opções mais importantes de gerenciamento dos resíduos plásticos, uma vez que introduz os resíduos potencialmente recicláveis em um novo processo industrial. Desta forma, o interesse na reciclagem é atribuído não só à preservação do meio ambiente, mas também a fatores econômicos, pois através da reciclagem os resíduos sólidos são desviados dos lixões e substituem matéria-prima virgem, o que reduz os custos de produção [2]. Além disso, a reciclagem pode ajudar a poupar valioso espaço de aterro sanitário (o aterro é uma forma de disposição, não é reciclagem), reduzir sensivelmente o consumo de energia, contribuir, e muito, para a economia dos recursos naturais e o bem-estar da comunidade [6].

"Reciclar é não jogar fora, é inserir um determinado produto acabado, e já utilizado para seu fim inicial, em um novo processo de produção. A reciclagem terá cumprido seu papel quando o resíduo, após submetido a um processo de seleção e tratamento, transformar-se em um novo produto capaz de ser comercializado no mercado" [7].

O interesse pela reciclagem de plásticos (e pela reciclagem em geral) tem aumentado muito nos últimos anos. É indubitável que a maior parte deste interesse resulta da consciência do impacto ambiental dos plásticos na forma de resíduos sólidos e, por isso, a maioria das publicações trata da reciclagem secundária [8]. Mundialmente, a reciclagem constitui a forma de tratamento do lixo plástico que mais tem concentrado esforços a níveis empresariais e governamentais. Tais esforços estimulam o surgimento de uma variedade de legislações, tecnologias e centros de pesquisa e desenvolvimento voltados para a temática em questão. Foram formadas, no período de 1980 a 1990, cerca de 10 associações norte-americanas e 8 européias com o propósito de reunir dados técnicos para implantação de programas de reciclagem, desenvolvimento de tecnologias de beneficiamento e desenvolvimento de produto. É importante citar que tanto o impacto ambiental, provocado pelos materiais plásticos descartados, quanto a rentabilidade,

obtida com o mercado de plásticos reciclados, são fatores decisivos para a agilização de operações que envolvem a reciclagem de plásticos [9]. O lucro com o reciclado é bom. Compra-se o refugo industrial por 10-15% do valor da matéria-prima virgem e o preço da venda é, normalmente, da ordem de 65 % em relação à resina virgem. Assim, o lucro bruto gira em torno de 50 %. O custo operacional que envolve mão de obra, energia, transporte e tecnologia, minimiza à medida que o volume transportado aumenta. Dependendo da resina e da sua fonte de obtenção o lucro pode ser maior ou menor [10].

As soluções alternativas para os problemas de poluição ambiental provenientes do lixo plástico podem ser baseadas no uso correto de diferentes métodos, adaptados às peculiaridades de cada país e utilizados de forma integrada. Contudo é importante a utilização de uma tecnologia adequada para a produção do material reciclado, com o propósito de garantir um bom nível de qualidade e conseqüentemente a boa aceitação do produto no mercado. Para atingir tal objetivo, faz-se necessário maior interação entre empresas e centros de pesquisa, a fim de serem desenvolvidas novas tecnologias economicamente viáveis [11].

Objetivou-se, neste trabalho, avaliar o desempenho de um material reciclado à base de poliolefinas, composto de resíduos plásticos urbanos oriundos da região Nordeste, para aplicação nos setores de embalagens, construção civil e de utensílios domésticos. Para tanto, estudou-se o efeito do reprocessamento e da incorporação de estabilizantes e agentes compatibilizantes, nas propriedades mecânicas do mesmo.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL**

### **2.1 Introdução**

Neste capítulo, serão apresentados alguns fundamentos teóricos sobre a reciclagem de plásticos. Para tanto, serão descritos o surgimento e as formas de se realizar esta reciclagem; as organizações brasileiras envolvidas neste processo, a importância da separação e seleção dos plásticos recicláveis e do sistema de codificação, os tipos de fracionamento empregados e os efeitos da aditivação e reprocessamento destes materiais. Por fim, serão mostradas as aplicações dos plásticos recicláveis.

### **2.2 Surgimento da Reciclagem de Plásticos**

Não existem documentos evidenciando quando a reciclagem de plásticos começou, mas acredita-se que este início tenha ocorrido durante a produção dos termoplásticos sintéticos [10]. Portanto, ao contrário do que se imaginava, a reciclagem de plásticos no Brasil é feita desde o início de sua produção. Antes de 1970, a presença de plástico no lixo era inferior a 2%; sua separação era difícil e antieconômica e não criava problemas adicionais de poluição ao meio ambiente. Junto com o lixo, eram destinados à incineração ou a aterros sanitários. A coleta de plásticos era desconhecida e também não havia sistemas eficientes para separar o material plástico [12]. Nesta época

só era feita a reciclagem dos resíduos industriais (aparas, rebarbas, peças defeituosas) pelas próprias fábricas ou por empresas interessadas nestes resíduos.

No início dos anos 70 a produção total de plásticos tornou-se muito elevada. Do total produzido, 78% correspondia as resinas termoplásticas, utilizadas na fabricação de embalagens descartáveis, o que gerou toneladas de resíduos plásticos acumulados em lixões [13,14]. Este fator juntamente com a crise do petróleo em 1973, gerou na década de 70 o despertar da sociedade para o reaproveitamento dos resíduos sólidos, principalmente urbanos. Foi nesta década que o mercado de reciclagem de plásticos decolou, incentivado pelos princípios da Conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente, realizada em Estocolmo [15].

Nos dias atuais, em face do aumento da produção industrial, dos hábitos de consumo e geração de resíduos resultante da produção crescente de embalagens descartáveis ("one-way"), a preocupação com o que fazer e como fazer com os resíduos plásticos encontrados nos lixões é ainda maior [16,17]. O material plástico produzido industrialmente tem uso diversificado. No Brasil, cerca de 30% de todo o plástico consumido atualmente é utilizado na obtenção de embalagens, empregadas direta ou indiretamente em alimentos e produtos de higiene e limpeza. Os plásticos ocuparam o seu lugar no mercado de embalagens substituindo outros materiais com inúmeras vantagens, dentre as quais podem ser citadas: manutenção da qualidade do produto embalado, aumento de vida útil da embalagem, versatilidade, funcionalidade, aparência e leveza [3,18]. Também contribuíram significativamente para a ampliação do mercado de plástico, nesse setor, o emprego de embalagens coextrusadas de alta barreira - flexível e rígidas - de características especiais à permeação de gases e vapores, usadas para alimentos e as garrafas de poli (etileno tereftalato) (PET) que são empregadas para bebidas gaseificadas; (as embalagens coextrusadas podem ter uma camada interna de material reciclado entre as camadas do material virgem) [19,20]. Por outro lado, como

desvantagens, as embalagens plásticas descartadas causam poluição visual (visto que se transformam em lixo quase que instantaneamente), pois ocupam um grande volume (18%) em relação ao seu peso (7%) nos vazadouros. Por essa razão são injustamente os refugos mais criticados por grupos ambientais e autoridades responsáveis pela destinação do lixo urbano como fonte de poluição [2]. É interessante citar que, segundo estudo recente na Europa, se todas as embalagens plásticas fossem substituídas por outros materiais o peso do lixo aumentaria em 400% e o volume em 250% [21].

A reciclagem de hoje é a continuação da reciclagem que se iniciou nos anos 70, com tecnologia aperfeiçoada, mais interesse por parte dos governos e uma comunidade mais atuante e esclarecida [22].

### **2.3 Reciclagem de Plásticos**

A reciclagem é vista como uma das alternativas mais viáveis para solucionar os problemas causados pelos resíduos plásticos. Algumas vezes, o tema é tão defendido que chega a ocupar a posição de única e correta solução para o tratamento do lixo.

A reciclagem de plásticos pode ser realizada de três maneiras: reciclagem química, reciclagem energética e reciclagem mecânica [22, 23 – 26].

#### **2.3.1 Reciclagem Química (Terciária)**

Implica no tratamento mais profundo, mais elaborado dos refugos, incluindo reações químicas de hidrólise, glicólise, pirólise, entre outras, no sentido de recuperar alguma matéria-prima de valor mais alto, geralmente o monômero. Os produtos obtidos

não são puros e exigem tratamentos muitas vezes dispendiosos. A recuperação somente se justifica quando o produto químico resultante tem valor comercial satisfatório [2,23].

Polímeros contendo grupos carbonila podem ser despolimerizados (apresentar cisão de cadeia) e se transformar em monômeros por hidrólise ou glicólise. Para um poliéster tal como o poli (etileno tereftalato) (PET), a simples hidrólise reverte a reação de policondensação que formou o polímero inicialmente [22]. Além disso, o poliéster saturado proveniente de garrafas de PET, pode ser reciclado quimicamente através de uma reação de glicólise, aquecendo-o com excesso de glicol propilênico, anidrido maleico e catalisador, a temperaturas próximas de 180°C. Deste modo é possível obter uma resina tipo poliéster insaturado, cuja utilidade é bem conhecida quando reforçada com fibra de vidro [23]. Outros polímeros como poliamidas e poliuretanos, em princípio, podem ser reciclados quimicamente através de reações de hidrólise e alcoólise. Esta forma de reciclagem é factível dependendo do valor agregado dos produtos resultantes [2,23].

Além do tratamento químico de hidrólise e glicólise, a energia térmica pode ser usada para converter polímero em monômero. Em geral, apenas polímeros vinílicos geram quantidades apreciáveis de monômeros via mecanismo de despolimerização. Assim, poli (metacrilato de metila) (PMMA) pode ser convertido a metacrilato de metila, através da pirólise do PMMA, com rendimento de 90%. Poliestireno gera algum estireno, juntamente com outros produtos. A pirólise de poliolefinas produz uma mistura de hidrocarbonetos saturados e insaturados similar aos produtos do craqueamento da Nafta. A presença do cloro nos polímeros apresenta complicações. O PVC, por exemplo, elimina gás clorídrico, que apresenta problemas de corrosão. Além disso, o ácido clorídrico pode catalisar a polimerização e as reações de condensação entre outros produtos pirolíticos [22].

Este tipo de reciclagem se aplica tanto a termoplásticos (materiais que fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento) quanto a termofixos (materiais que depois de processados são infusíveis e insolúveis); principalmente nos casos de polímeros de alto custo, como poli (etileno tereftalato), policarbonato, poliuretano, poli (metil metacrilato) e poliamidas. No Brasil, a reciclagem química é feita regularmente pelo menos para um plástico: o poli (metil metacrilato) [23,27].

### 2.3.2 Reciclagem Energética (Quaternária)

X Neste caso, os resíduos plásticos, sejam eles termofixos ou termoplásticos, podem ser incinerados, obtendo-se energia a partir dessa queima. O gás obtido é misturado ao gás industrial ou ao gás doméstico ou queimado para gerar força e vapor, ou seja, o resíduo serve como fonte de energia térmica [4,18]. É o tipo de recuperação menos nobre, onde poderá haver rejeitos tóxicos, como gases e cinzas. No que se refere ao questionamento da poluição da atmosfera pela emissão de substâncias tóxicas como ácido clorídrico e sulfúrico, compostos furânicos e dioxinas, peritos em incineração garantem que a emissão da maioria desses produtos pode ser eficientemente controlada, em níveis toleráveis de segurança ambiental, e até eliminada, pelo emprego de tecnologias modernas [21,28].

A reciclagem energética deve ser feita somente em casos em que não há viabilidade técnica de uma reciclagem mecânica ou química. Caso não seja economicamente viável, os resíduos podem ser armazenados até que a operação se torne exequível [2,23].

Em alguns países a incineração é bastante utilizada, embora o custo operacional seja elevado. No Japão, em 1988, 73% dos resíduos urbanos foram incinerados [4,18,28].

### 2.3.3 Reciclagem Mecânica (Primária/Secundária)

A reciclagem mecânica consiste na conversão dos resíduos plásticos industriais e pós-consumo em grânulos, que podem ser reutilizados na produção de sacos de lixo, solados de sapatos, pisos, tubos, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, utensílios domésticos e várias outras aplicações [22]. Este tipo de reciclagem é dividida em reciclagem primária e secundária. Esta classificação se baseia na procedência do material.

Na reciclagem primária o material plástico é conhecido e se encontra em estado de reutilização imediata, sendo constituído de rebarbas, aparas, sobras de processamento, peças defeituosas ou fora de especificação para obtenção de produtos semelhantes aos que geraram esses resíduos. A reciclagem primária geralmente é feita na própria fábrica, onde esse tipo de refugo é praticamente inevitável, especialmente no início das operações de moldagem. Como o material refugado é obtido diretamente do processo, não há necessidade de limpeza e o mesmo é granulado e realimentado ao processo, juntamente com o material virgem. Em produtos de baixa exigência técnica pode-se usar 100% de plástico recuperado na sua formulação. Esta técnica somente se aplica aos polímeros termoplásticos, onde as sobras poderão ser reduzidas a fragmentos de tamanho regular e reutilizadas com o máximo de rendimento, visto que a sua composição é conhecida [2,22,23].

Segundo Castellanos [25] e Mano et al. [29] os principais problemas da reciclagem primária são:

- degradação do material, devido a repetição do processo;
- contaminação do plástico reprocessado;
- dificuldade de manipulação de resíduos de baixa densidade aparente, como espumas e filmes.

Há casos em que a recuperação não é de interesse para o fabricante e, neste caso, o refugo é recuperado por terceiros (empresas especializadas em recuperação de plásticos) [2].

A reciclagem secundária é definida como a conversão de refugos ou resíduos plásticos, provenientes de materiais pós-consumo, em novos produtos acabados [22]. Neste tipo de reciclagem, o material precisa ser coletado e tem como fonte principal o lixo urbano. Precisa ser submetido a processos preliminares de limpeza e identificação, em que são importantes aspectos químicos, antes de se atingir um estágio de processamento semelhante ao da recuperação primária. Os artefatos descartados são separados, coletados, triturados, lavados, secos e homogeneizados. Esse material pode ser processado diretamente, ou ser melhorado pela adição de matéria-prima virgem e/ou aditivos, pois mesmo antes de ser reprocessado já sofreu degradações por efeito de intempéries e dos agentes biológicos. Geralmente é encontrado em mistura com outros materiais, às vezes de difícil separação, o que leva ao decréscimo da qualidade técnica do produto [2,23].

A reciclagem secundária se aplica principalmente a termoplásticos, onde são importantes apenas os plásticos de maior volume de produção, como PEAD, PEBD, PP, PS, PVC e PET. A quantidade de plástico consumida não está diretamente relacionada à sua presença no lixo, pois depende da vida útil dos artefatos produzidos com esses materiais. No setor de embalagens, por exemplo, o plástico se transforma em lixo quase que instantaneamente e, portanto, seu tempo de vida é curto. Os termofixos podem ser reutilizados, porém sob a forma de carga, através de moagem e adição em novas formulações [2,30].

Os problemas encontrados na reciclagem primária se agravam na reciclagem secundária. Os polímeros normalmente encontrados nos resíduos são

termodinamicamente incompatíveis e suas misturas apresentam propriedades mecânicas pouco satisfatórias [25].

A reciclagem de plásticos conforme descrito por Foster [31], baseia-se nas seguintes condições:

- fonte adequada de material plástico refugado;
- fornecimento confiável da matéria-prima, em quantidade e qualidade;
- equipamento para a homogeneização mecânica apropriada dos componentes do material a ser recuperado;
- tecnologia adequada para a produção de material reciclado;
- existência de mercado para absorção do granulado/artefato reciclado.

X

#### **2.4 Organizações Brasileiras Envolvidas na Reciclagem de Plásticos**

As empresas produtoras de resinas termoplásticas fundaram no final de 1991, a PLASTIVIDA (Associação Brasileira de Reciclagem) que tem como objetivo desfazer a imagem atual que confere aos plásticos a pecha de agressor da natureza, e divulgar as vantagens da utilização das várias formas e composições das resinas, identificar e auxiliar na transferência de tecnologia para reciclagem, apoiar empresas e municípios a desenvolverem trabalhos nessa direção e participar de campanhas de esclarecimento e educação da massa para ampliar a coleta seletiva do lixo [32].

Em Março de 1992, um grupo de empresas reuniu-se no Rio de Janeiro com o firme propósito de abrir espaços para o exercício da cidadania empresarial na área de meio ambiente, promovendo o desenvolvimento da gestão dos resíduos sólidos no País. Desse afã incondicional em ajudar a solucionar um dos mais graves problemas ambientais das cidades brasileiras, nasceu o CEMPRE (Compromisso Empresarial para

Reciclagem), uma entidade sem fins lucrativos que tem como principal objetivo o incentivo à reciclagem de materiais descartados pela população após seu consumo, da coleta seletiva do lixo à industrialização dos produtos a partir de matéria-prima reciclada. Conforme o Relatório de Atividades do CEMPRE, "Nada mais concreto e presente no nosso cotidiano do que o lixo nosso de cada dia, que gostaríamos de ver bem acomodado no ambiente, sem causar perturbações". A reciclagem, redescoberta durante a busca do desenvolvimento sustentável, precisava de uma atitude empresarial que dividisse com os governos e a população as responsabilidades pelas ações, mais ágeis e democráticas, promotoras do reaproveitamento dos materiais existentes no lixo [33].

A desinformação da opinião pública sobre o uso de materiais recuperados e a proliferação de empresas no ramo impulsionaram treze recuperadores e distribuidores de plásticos a fundarem a Associação Brasileira dos Recicladores de Material Plástico (Abremplast). Em funcionamento desde 1994 a entidade tem entre os objetivos principais transformar-se em porta-voz do setor, promover a melhoria da qualidade das resinas recuperadas e funcionar como bolsa de compra e venda de mercadorias. Foi concebida para representar um segmento caracterizado basicamente por pequenos e médios empresários de atuação regionalizada. Existem cerca de 800 instalações de recuperação de plástico em operação no Brasil e uma demanda crescente por itens produzidos a partir de resinas recicladas; quer seja por consciência ecológica ou racionalização de insumos o setor de eletrodomésticos e a indústria automobilística são nichos onde já se identifica esta tendência. A Abremplast programa regulamentar junto à ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) os tipos de resinas recicladas apropriadas para usos específicos, visando, desta forma, obter respaldo para desenvolver mercado e um aumento da qualidade dos produtos acabados [34].

## 2.5 Separação e Seleção dos Materiais Plásticos Provenientes do Lixo Urbano

Separar os plásticos dos demais materiais recicláveis (papel, papelão, vidro, metal, etc) presentes no lixo urbano, é a primeira etapa da reciclagem secundária. Esta separação pode ser feita através de uma coleta seletiva que, basicamente, consiste na separação do lixo por classe de materiais recicláveis [27,35].

A coleta seletiva, seja ela feita porta a porta ou em pontos de entrega voluntária (PEVs), origina artefatos com desempenho superior àqueles obtidos a partir de reciclados provenientes de lixões [36,37]. Além disso, os plásticos provenientes de lixões exigem processos mais complexos, pois estão contaminados por restos de comida e sujeiras diversas, causando dois problemas: mau cheiro nos depósitos, fator importante se a localização do reciclador estiver dentro de zonas residenciais e necessidade de lavagem cuidadosa após a moagem, o que encarece o processo de reciclagem [34].

Após a separação, os plásticos devem ser selecionados visando a obtenção de materiais mais homogêneos e menos contaminados. Estes fatores são determinantes na economia de todo o processo de recuperação e na qualidade dos artefatos obtidos a partir dos plásticos reciclados [38,39]. A primeira seleção que deve ser feita consiste na sub-divisão dos plásticos em duas classes básicas, para viabilizar as próximas etapas de recuperação: plástico-rígido, formado de itens moldados por injeção, sopro, etc, e plástico-filme, formado por sacos, bolsas plásticas e envoltórios flexíveis [38]. Depois desta etapa os plásticos podem ser selecionados por tipo de resina. Conforme citado anteriormente, os tipos de plástico que se encontram em maior proporção no lixo urbano são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (etileno tereftalato) (PET) e em menor proporção poliuretano (PU) [1]. Estes na sua maioria são

incompatíveis entre si, portanto, a reciclagem destes materiais separadamente é fator determinante na qualidade dos artefatos obtidos [20].

Alguns anos atrás, a identificação do tipo de polímero presente nas embalagens plásticas só era possível através da realização de testes como queima, odor, solubilidade, fusão além de testes mais sofisticados como análises térmicas e espectroscópicas. Entretanto, atualmente grande parte das embalagens disponíveis no mercado já têm seu código de identificação o que facilita e muito a separação e seleção dos plásticos recicláveis [40,41].

## **2.6 Sistemas de Codificação**

Em 1988, a Society of the Plastics Industry Inc. (SPI) reconheceu a necessidade de um método simples de identificar o tipo de plástico usado em garrafas e demais recipientes, e desenvolveu um sistema de código simples conhecido como Sistema de Código Voluntário para Recipientes Plásticos da SPI. Desde então, o sistema tem adquirido grande aceitação e o código é agora impresso também em outras formas de embalagens, como sacos plásticos para supermercados, que posteriormente serão reciclados. O sistema de codificação consiste de um triângulo de três setas com um número no centro e letras abaixo, veja o código abaixo. As três setas foram selecionadas para isolar e distinguir o número do código de outras marcas, o número indica a resina a partir da qual o recipiente foi feito. Este código é moldado dentro ou impresso sob ou próximo ao fundo do recipiente. Por ser tecnicamente mais viável, este sistema de codificação foi desenvolvido para ajudar recicladores a separar as garrafas e recipientes plásticos pela resina específica e foi entendido como uma solução alternativa até o desenvolvimento de uma tecnologia de identificação e classificação automática [22].



Onde: 1 = Poli (etileno tereftalato) (PETE ou PET)

2 = Polietileno de alta densidade

3 = Poli (cloreto de vinila) (V ou PVC)

4 = Polietileno de baixa densidade

5 = Polipropileno

6 = Poliestireno

7 = Outros Materiais

Outro sistema de codificação para os produtos plásticos foi lançado como um padrão pela ASTM em 1991, sob a designação D-1972-91 (Padrão Prático para Marcação Genérica de Produtos Plásticos). Estas marcações são usadas para auxiliar no manuseio do produto, na disposição ou recuperação. O sistema é similar ao da SPI mas de composição mais abrangente, são listadas abreviações para 92 famílias de resinas plásticas e outras 37 para blendas poliméricas comerciais. Os produtos plásticos podem ser marcados em qualquer lugar da superfície exterior com os símbolos apropriados abaixo de um perfil triangular, como por exemplo:



ABS

Copolímeros ou blendas poliméricas podem ser marcados com os símbolos, apropriados aos seus componentes poliméricos, separados por uma barra abaixo do triângulo, como por exemplo:



A marcação deve ser feita através de um processo de moldagem por injeção, impressão ou outras marcações legíveis na superfície do recipiente [22].

A "Society of Automotive Engineers", Inc. (SAE) também tem um sistema para codificação das partes plásticas, visando identificar o tipo de material usado na sua fabricação. O objetivo da codificação é fornecer informações para a reciclagem como também para reparos e reposições. São usados os padrões de abreviação para plásticos publicados pela Organização Internacional para Padronização (ISO 1043) e aquelas abreviações mostradas na ASTM D-300 (01600). O símbolo padrão para a marcação das partes moldadas é a seguinte:



A altura da letra é de 3,0 mm, e tendo em vista a grande variedade das peças, não fixa tamanho, localização e/ou método de marcação [22].

No Brasil, O CEMPRE lançou em 1993 seu folheto de codificação, distribuído a mais de 500 empresas envolvidas diretamente com a produção de embalagens. Os folhetos apresentam os símbolos usados no mundo para identificação do tipo de material usado em embalagens a serem recicladas após seu uso. A utilização de símbolos

padronizados nas embalagens, aprovados pelas associações setoriais de plásticos, papel, vidro, alumínio e aço, ajuda sucateiros e prefeituras na separação do lixo reciclável e permite as indústrias recicladoras selecionar a matéria-prima com maior eficiência. Trata-se de mais um projeto pioneiro que visa modernizar e organizar o mercado de reciclagem no Brasil [33]. Atualmente o Brasil tem 800 instalações de reciclagem que reprocessam cerca de 200 mil toneladas por ano, provenientes do lixo domiciliar e industrial [42].

## **2.7 Fracionamento dos Plásticos Recicláveis**

O fracionamento dos plásticos recicláveis pode ser realizado por via seca ou por via úmida. A maioria dos métodos requer a redução inicial do tamanho dos diferentes materiais descartados, geralmente em moinhos de martelo ou de facas e posterior peneiramento. No fracionamento por via seca, são importantes o peso e o tamanho da partícula, enquanto que por via úmida, a diferença de densidade entre os materiais e suas propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas são características essenciais. A Tabela 1 mostra a densidade dos plásticos que se encontram com mais frequência no lixo urbano. Os métodos por via seca envolvem menor custo de operação e são mais utilizados, embora as frações recuperadas permaneçam contaminadas com outros materiais [38,39,43].

**TABELA 1**  
**Densidade dos materiais plásticos presentes no lixo urbano**

MATERIAL	DENSIDADE( $g/cm^3$ )
PEAD	0.94 - 0.97
PEBD	0.91 - 0.93
PP	0.90 - 0.91
PS	1.05 - 1.10
PS (celular)	< 0.20
PET	1.37 - 1.38
PVC (rígido)	1.35 - 1.45

O fracionamento por via úmida é baseado na diferença de densidade dos plásticos. A Figura 1 mostra o esquema desse fracionamento. O procedimento é o seguinte: os resíduos plásticos com dimensões entre 2-6 mm são imersos em uma coluna líquida contendo água destilada, os fragmentos que apresentam densidade inferior à da água flutuam, são PP, PEAD e PEBD, e os fragmentos que apresentam densidade superior à da água se depositam, e na grande maioria são PS e PVC. Em seguida cada fração é transferida, separadamente, para duas outras colunas líquidas, contendo em uma soluções hidroalcoólicas e em outra soluções salinas, onde repete-se o procedimento permitindo a separação dos diferentes tipos de plásticos. Esta metodologia foi descrita por Bonelli [30]. Este método de fracionamento pode não permitir uma separação total dos componentes das misturas, devido à presença de cargas, plastificantes, corantes e produtos celulares. Por exemplo, as cargas aumentam a densidade do plástico puro,

enquanto que os plastificantes contidos nas composições de PVC diminuem a sua densidade e as estruturas esponjosas de PS ou PU fazem com que a densidade seja inferior a  $1.00 \text{ g/cm}^3$  [44,45].

Após a separação dos fragmentos dos resíduos plásticos, fracionados por via úmida, estes são secos, visando a remoção prévia de toda a umidade por evaporação com ar quente, que é uma etapa fundamental para a extrusão adequada do material reciclado. É nesta fase do processo (material seco) que os aditivos são adicionados. Depois da aditivação, se realizada, o material é homogeneizado (misturado) em extrusora especialmente equipada para homogeneizar melhor e minimizar a degradação. São utilizadas extrusoras adiabáticas (em que é mínima a troca de calor com o ambiente), relativamente compactas, com alta rotação da rosca [46]. Podem também ser utilizadas unidades de desgaseificação para a eliminação de materiais voláteis na extrusora [47]. A temperatura de processamento se situa na faixa de  $120^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ , dependendo da natureza do produto e do processamento, permitindo que os plásticos que fundem a temperaturas mais baixas, como as poliolefinas, atuem como aglutinante dos resíduos que fundem a temperaturas mais altas, como poliéster, e de contaminantes, como alumínio, vidro ou poeira, que participam como partículas de carga [38,48]. De uma forma geral, os plásticos recuperados são predominantemente de cor escura, usualmente cinza, preta ou marron [38,49].

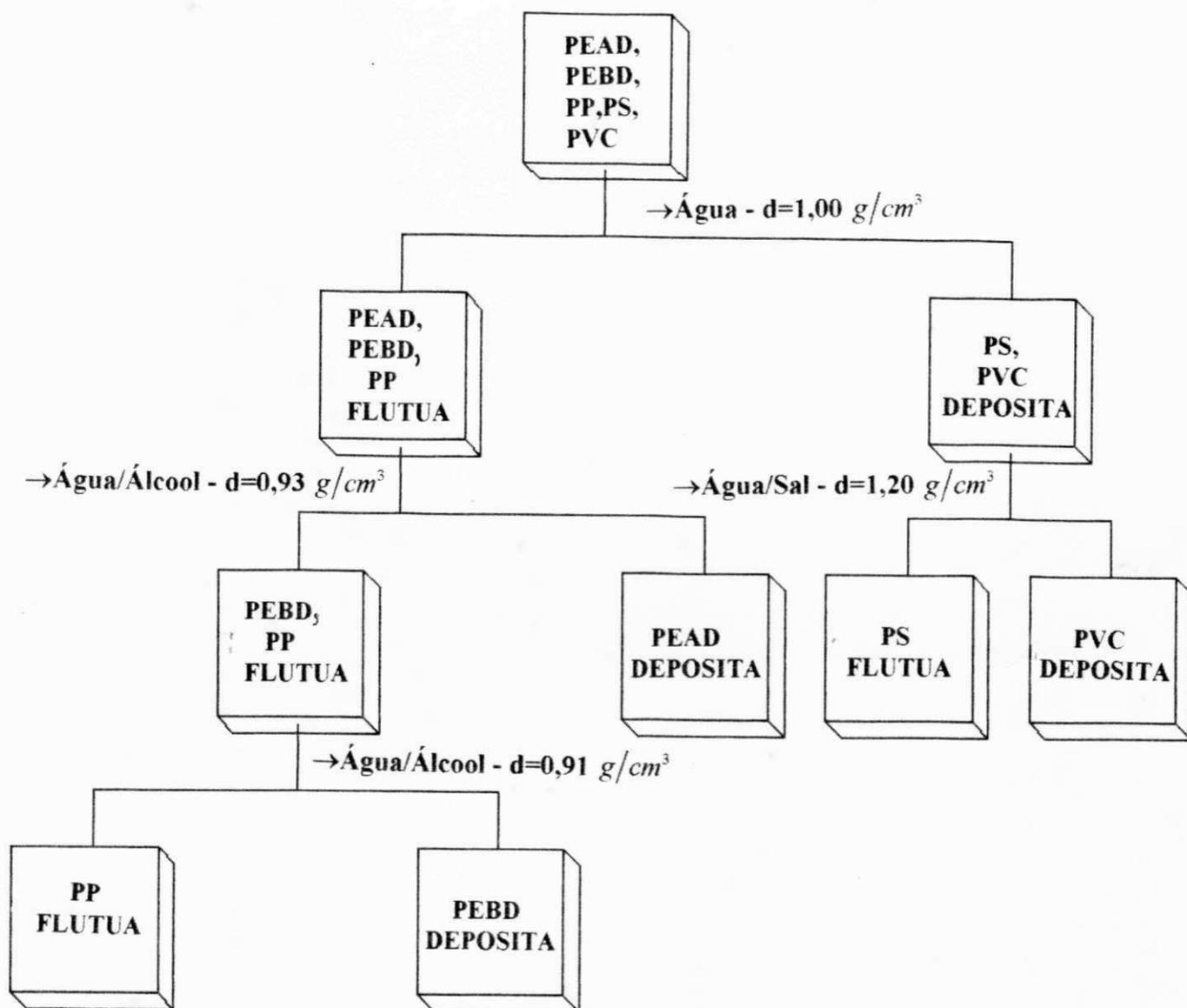


Figura 1-Esquema de separação por densidade dos principais plásticos presentes no lixo urbano.

## 2.8 Aditivação dos Plásticos Recicláveis

Aditivos como pigmentos, plastificantes, lubrificantes, modificadores de impacto, cargas, entre outros, podem ser adicionados aos resíduos plásticos, dependendo da aplicação a que se destina o material, como forma de ampliar a área de atuação dos plásticos recuperados [50, 51].

Rotineiramente são adicionadas substâncias, denominadas estabilizantes, para controlar (adiar) a degradação dos polímeros. As duas classes mais importantes são os antioxidantes e os estabilizantes à luz ultra-violeta.

Para a estabilização térmica os estabilizantes usados são os antioxidantes, que são classificados com base em suas estruturas químicas em antioxidantes primários (fenóis estericamente bloqueados e aminas aromáticas secundárias) e antioxidantes secundários (tioéteres e fosfitos/fosfonitos) [52]. Frequentemente a combinação de antioxidantes primários e secundários é utilizada produzindo um efeito sinérgico [53].

Para a estabilização à luz ultra-violeta os três grupos principais de estabilizantes são:

- absorvedores de ultra-violeta (transforma a energia ultra-violeta em energia calorífica inofensiva, agindo basicamente como um filtro);
- quenchers (desativam os estados ativados dos grupos cromóforos responsáveis pela foto-oxidação do polímero);
- bloqueadores de radicais (scavengers, em analogia ao processo termo-oxidativo) [53, 54].

A foto-degradação e foto-estabilização de poliolefinas, principalmente do polietileno e do polipropileno, polímeros de baixo custo e largamente aplicados em condições de intemperismo, foi extensivamente estudada, visto que esses polímeros

apresentam baixa estabilidade intrínseca e tendem a se degradar durante processamento e uso final, necessitando assim da adição de estabilizantes para minimizar ou evitar a degradação e aumentar seu tempo de vida útil [54 – 56].

A reciclagem dos plásticos também é dificultada pela heterogeneidade de composição do material plástico refugado e pela presença de diferentes polímeros nos artefatos descartados. As misturas de plásticos acarretam uma diminuição das propriedades causada pela incompatibilidade termodinâmica dos polímeros e a distinta morfologia ou microestrutura das misturas visto que, para uma mesma composição, pode-se obter microestruturas diferentes, que dependem das condições e técnicas de processamento. Para reduzir, ao menos parcialmente, a incompatibilidade entre polímeros e conseguir melhorar as propriedades das misturas se utilizam "agentes compatibilizantes" que, em geral, são substâncias anfóteras que atuam na região interfacial e cujas moléculas incluem grupos afins a um e outro polímero presentes na mistura [55,57].

## 2.9 Efeitos do Reprocessamento

Os materiais plásticos geralmente se degradam durante o reprocessamento. Isto se deve fundamentalmente a modificações na estrutura do polímero como, por exemplo, a redução ou o aumento do peso molecular, por quebra de ligações ou estabelecimento de reticulações; a criação de ligações insaturadas por ataque químico ou térmico e o surgimento de ciclizações causadas por reações de cadeias laterais. Em alguns polímeros os produtos da degradação podem originar novas reações degradativas, como no caso do ácido clorídrico (*HCl*) liberado pelo PVC. As consequências da degradação se manifestam pela variação da viscosidade do fundido ou pela alteração nas propriedades

mecânicas além de modificações na cor e na inflamabilidade do plástico [8,49]. A extensão destas modificações depende da reatividade química e da estabilidade oxidativa do polímero [58,59].

Os principais efeitos na estrutura molecular decorrente da degradação são cisão de cadeia e reticulações, conforme descritos anteriormente, que causam alterações nas suas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas. Cisão de cadeia resulta em pesos moleculares baixos causando uma perda da ductilidade, que pode ser observada através da redução do alongamento e tensão na ruptura. O efeito de extensiva reticulação é uma elevada tensão de escoamento e módulo de elasticidade [60].

A susceptibilidade dos polímeros em relação à degradação difere de um para outro, se bem que a maioria deles, sofre tanto cisão de cadeia quanto reticulação, sendo que as reações de cisão de cadeia geralmente prevalecem após algum tempo e o efeito principal da fotodegradação em polímeros sólidos é o enrijecimento. No polietileno a reticulação é preponderante e tem como consequência o aumento do peso molecular devido à formação de algumas ligações cruzadas, o que naturalmente acarreta um aumento na viscosidade e portanto, uma diminuição do índice de fluidez. No polipropileno o mecanismo principal é o de cisão de cadeia, que provoca diminuição no peso molecular e na viscosidade e aumenta o índice de fluidez, com perdas consideráveis nas propriedades mecânicas. No poliestireno a degradação é similar ao polipropileno, sendo que ocorre uma despolimerização parcial até o estágio de monômero. O poli (cloreto de vinila) perde os estabilizantes, alterando a coloração e sofre decomposição, com perda de ácido clorídrico [55,56,59,61].

Durante o processamento (ou reprocessamento) de polímeros a degradação térmica é a mais importante, e refere-se à reações que ocorrem a elevadas temperaturas e que levam à mudanças químicas no polímero. Quando há interferência de aditivos ou outros polímeros, a degradação é denominada termo-química, e é o que em geral

acontece, visto que o polímero raramente é puro do ponto de vista químico. Também verifica-se a degradação química, que refere-se exclusivamente ao processo induzido sob influência química, ou seja, através do contato de ácidos, bases, solventes, ar, gases reativos, por exemplo, com os polímeros. A degradação oxidativa não pode ser evitada completamente, pois quase sempre existe ar no material em processamento. Vale ressaltar que, à temperatura ambiente, a estrutura química da maioria dos polímeros resiste ao ataque do oxigênio molecular [62]. Quando a degradação ocorre por ação da luz natural ou artificial fala-se de foto-degradação enquanto a degradação causada por intempéries, incluindo efeitos de temperatura e umidade, geralmente é denominada de envelhecimento por intemperismo.

Todos os processos degradativos são originados por uma reação inicial de cisão, geralmente homolítica, da ligação covalente. Esta ruptura pode representar a extensão total da degradação, ou pode apenas iniciar uma série de reações químicas secundárias, as quais levam tanto à outras cisões de ligação, à recombinação quanto à substituição de grupos na cadeia polimérica [63].

Do ponto de vista químico, o estudo dos fenômenos degradativos permite esclarecer a correlação entre a estrutura molecular e a modificação de propriedades do material por ação dominante do calor, ao longo do tempo, desde o processamento inicial até o descarte e eventual reciclagem do polímero [58].

## **2.10 Aplicações dos Plásticos Reciclados**

A reciclagem de plásticos começou a ser realizada pelas próprias indústrias, para o reaproveitamento de suas perdas de produção. Quando o material passou a ser recuperado em maior quantidade, proveniente do lixo, formou-se um novo mercado,

absorvendo modernas tecnologias para possibilitar a produção de artigos com percentual cada vez maior de plástico reciclado [64].

O sucesso da recuperação secundária de polímeros depende do desenvolvimento de produtos que possam ser postos lucrativamente no mercado [65,66]. Por isso, numerosas tecnologias tem sido desenvolvidas para o reaproveitamento de resíduos plásticos de composição heterogênea [67].

A madeira plástica é uma das alternativas de uso para os plásticos reciclados, pois é um material versátil que substitui com sucesso a madeira natural e pode ser usada em móveis de jardim, estacas para cercar terrenos, cruzetas para sustentação de fios elétricos, paletes para movimentação de cargas, pontaletes de construção civil, decks para piscinas, postes para sinalização de ruas e estradas, instalações para marinas e locais onde a corrosão seja elevada. Para a madeira plástica, cria-se uma fórmula que permite o uso de vários tipos de plásticos misturados, além de que não apodrecem, não apresentam farpas, são resistentes à água salgada e são imunes ao ataque de cupins e outros insetos. À semelhança da madeira natural, podem ser serradas, aparafusadas, pregadas e aplainadas. Suas características físico-mecânicas podem ser modificadas pela adição de cargas, lubrificantes, estabilizantes, etc [21,32,68]. O Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), através da equipe chefiada pela profª. Eloisa Biasotto Mano, desenvolveu a madeira plástica do IMA denominada IMAWOOD (registrada no INPI).

Os avanços tecnológicos estão pouco a pouco rompendo barreiras para melhorar a qualidade e viabilizar, tanto técnica quanto financeiramente, a reciclagem de um dos maiores desafios ambientais da atualidade: o volume crescente de plásticos existentes no lixo urbano. Da indústria automobilística à construção civil, o plástico reciclado começa a adquirir usos mais nobres. Indícios do tamanho expressivo desta atividade podem ser colhidos em qualquer lugar; exemplos são as lonas pretas para agricultura, tubos flexíveis

para irrigação, conduites, pequenos artefatos de uso doméstico (baldes, bacias), garrafas para água sanitária, sacos de lixo e uma série de outros artigos, como solados de sapatos, fios e fibras, tecidos, pentes [32,34,69].

O polietileno de alta densidade reciclado tem sido usado para fazer, por exemplo, vasos de flores, canos e baldes. O polietileno de baixa densidade tem sido usado na produção de blendas com nylon 6 para obter propriedades mecânicas melhores que aquelas com o polietileno virgem [21,32,37,70].

O poli (etileno tereftalato) reciclado pode ser utilizado em uma variedade de produtos incluindo piscinas, banheiras e box para banheiros, casco de barco, painéis automáticos, fios e fibras destinadas à produção de cordas, tecidos e enchimentos de travesseiros, colchão e estofados. Pode, também, ser modificado quimicamente para produzir poliéster insaturado [19,21,32,42,71].

O poliestireno expandido após a reciclagem é usado como material de isolamento térmica na construção civil, o polímero não pode ser novamente expandido, a não ser em pequenas misturas com a resina virgem [21,72].

Os possíveis usos para o nylon reciclado são placas de interruptores, botões de fogão, hastes, pentes, bijouterias, rodas de triciclos e bicicletas infantis, buchas para parafusos, etc [34,73].

Concreto reforçado com poliéster/fibra de vidro ("fiberglass") é usado na fabricação de guaritas para estacionamento, casas de apoio para canteiro de obra, bancos de praça, escadas, entre tantas outras aplicações. A combinação dos compostos poliéster/fibra de vidro reciclados com concreto mantém as mesmas propriedades mecânicas dos materiais convencionais, com a vantagem do menor peso específico [21,32,72].

A partir do plástico reciclado proveniente de pára-choques de automóveis podem ser feitos, por exemplo, bancos de praça, lixeiras e assentos de bicicletas [74].

A borracha obtida de pneus usados é um dos principais componentes do sapato reciclado, produzido nos Estados Unidos, onde o calçado é fabricado também com sobras de tecidos, filtros de café e sacos de supermercado. A borracha reciclada é também transformada em capachos domésticos, assoalho naval para containers e piso para caminhões frigoríficos. Os avanços tecnológicos da reciclagem de borracha, impulsionados pela necessidade ambiental de dar um destino adequado a essa sucata gerada em quantidades cada vez maiores nas cidades, estão abrindo novos caminhos para o reaproveitamento deste material que encontra um terreno fértil na pavimentação de estradas [75].

Devido aos contaminantes (gordura, restos orgânicos, alças metálicas, grampos, etiquetas, etc) o plástico reciclado normalmente não compõe embalagens que ficam em contato direto com alimentos ou remédios, nem brinquedos e peças de segurança que exijam especificações técnicas mais rigorosas [76].

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

SADROMAHAGHEGH et al. [77] investigaram resíduos provenientes de embalagens de supermercados de um determinado país e verificaram que o componente majoritário era o PEBD e que os componentes minoritários eram PEAD, PP, PS e PVC. Combinações binárias e ternárias desses resíduos tendo o PEBD como o componente preponderante foram estudadas e dois problemas surgiram: 1) o efeito de contaminantes (a fase em menor quantidade) no comportamento mecânico; 2) o efeito degradativo devido ao reprocessamento. Sabe-se que as pequenas quantidades de contaminantes incompatíveis reduzem drasticamente a resistência à tração e a tenacidade dos plásticos reciclados, mas que por exemplo, até 5% em peso de PP misturado ao PEBD não afeta seu desempenho mecânico. Além disso blendas de PEBD/PS e PEBD/PVC têm pouca utilidade prática devido à sua baixa resistência à tração, ao rasgamento e tenacidade. Porém, o uso de um copolímero em bloco contendo segmentos afins com as duas fases incompatíveis promovem a "compatibilidade" entre as fases presentes na mistura através da dispersão mais efetiva da segunda fase na matriz, fazendo com que as propriedades da mistura sejam próximas àquelas apresentadas pela "mistura ideal". A escolha deste "compatibilizante" depende da natureza do componente minoritário e da aplicação destinada ao produto final. Atenção tem sido dada à síntese desses compostos através dos resíduos plásticos já que os produtos obtidos por este caminho, mostraram-se eficientes em melhorar propriedades selecionadas de misturas de polímeros incompatíveis como PEBD/PS e PEBD/PP. Visando inibir os efeitos degradativos provocados pelo processamento, uso e intemperismo usa-se adicionar estabilizantes a estes produtos.

VALENZA & LA MANTIA [78] prepararam blendas de PP virgem/PP degradado visando estudar as propriedades reológicas e mecânicas do sistema em função da extensão da degradação. Para a preparação das amostras o PP virgem foi degradado termomecanicamente durante o processamento (misturador interno e extrusora) e em seguida as blendas foram processadas (extrusora). Verificaram que nas amostras extrusadas o aumento do índice de fluidez (e conseqüentemente diminuição do peso molecular) não foi grande, enquanto que as amostras processadas no misturador interno sofreram acentuada degradação. Ficou evidenciado que a extensão da degradação aumentou com o aumento da velocidade de rotação e com o peso molecular da amostra e que a resistência à tração das amostras degradadas diminuiu com a extensão da degradação. Todas as blendas mostraram valores desta propriedade intermediários aos dos homopolímeros. Para as blendas feitas com materiais mais degradados a resistência à tração eleva-se ligeiramente com o aumento do teor de PP virgem. Quando esse teor é maior que 50% esta propriedade é sempre independente da composição e semelhante à do PP virgem. Todos os sistemas analisados mostraram um valor mínimo do alongamento na ruptura que é fortemente dependente da extensão da degradação do PP reciclado. Somente para grandes teores de PP virgem é possível encontrar blendas com valores altos do alongamento na ruptura; sendo possível obter blendas dúcteis e frágeis à medida em que se altera o teor e o peso molecular do material reciclado.

LA MANTIA et al. [79] investigaram a influência da degradação a pequenas extensões durante o processamento do PEAD. Este tipo de degradação pode aparecer tanto durante o processamento quanto na peletização, devido às tensões mecânicas ou à falta de estabilização adequada. Concluíram que, durante a peletização, este polímero pode sofrer modificações estruturais que, dependendo da temperatura e da faixa de tensão exploradas, provocam um aumento no grau de ramificação da cadeia principal. Durante o processamento o PEAD sofre facilmente degradação termo-oxidativa e um

sistema de estabilização deve ser adicionado antes desta etapa. O mesmo fenômeno pode ocorrer durante os testes viscosimétricos, porque o material é submetido a altas temperaturas por um certo período de tempo. Por isto, averiguaram a quantidade de degradação sofrida pelo polímero durante a determinação do índice de fluidez e concluíram que quando o polímero não está estabilizado há uma rápida termo-oxidação, levando a um aumento da viscosidade; enquanto que uma estabilização moderada é suficiente para evitar que a degradação térmica ocorra no mesmo intervalo de tempo. Materiais quando bem estabilizados não sofrem qualquer modificação estrutural, entretanto esta modificação torna-se progressivamente significativa quando a concentração do sistema estabilizante é diminuída. Aparentemente, pequenas concentrações de estabilizantes podem inibir a degradação térmica mas não a termomecânica, logo a presença de tensões mecânicas atuam como um "catalisador" para o processo de degradação.

CURTO et al. [80] estudaram o comportamento mecânico, reológico e estrutural de blendas de nylon 6/PEBD funcionalizado por foto-oxidação. Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) observaram que as blendas contendo o PEBD foto-oxidado mostraram uma fase quase homogênea, ao contrário das blendas com PEBD virgem. Concluíram que as reações químicas entre os grupos carboxílicos gerados no PEBD e os grupos finais amina do nylon 6 formaram um copolímero de enxertia que atuou como agente de acoplamento entre as fases presentes na blenda. Com relação às propriedades mecânicas e reológicas concluíram que o índice de fluidez diminuiu, ou seja, aumentou a viscosidade do sistema. Isto foi atribuído à boa adesão entre a matriz e a fase dispersa e, também, ao número de grupos carboxílicos (C=O) que aumentaram com o tempo de foto-oxidação. Era esperado, e foi confirmado experimentalmente, que mais reações químicas ocorressem na blenda à medida que o PEBD fosse mais foto-oxidado, deste modo provocando melhora na adesão interfacial. O módulo elástico

aumentou com o do tempo de foto-oxidação e esta melhora foi atribuída às reações químicas que ocorrem durante a blendagem formando uma interfase reforçante entre os dois polímeros. Comentário similar pode ser feito para a resistência à tração, embora esta tenda a atingir um platô em tempos maiores de foto-oxidação. O alongamento na ruptura mostra um comportamento bastante complexo; exibe um aumento com o tempo de foto-oxidação até 50h e a partir disto diminui. Em geral as blendas produzidas exibiram propriedades mecânicas superiores às das blendas utilizando PEBD virgem, evidenciando que a baixa compatibilidade entre o PEBD e poliamidas pode ser melhorada através da incorporação do PEBD foto-oxidado. Esta experiência levou ao uso de polietilenos reciclados na produção destas blendas. Com base nesta proposição, LA MANTIA & CURTO [70] investigaram o uso de polietileno reciclado em blendas com nylon 6, usando dois processos de mistura: misturador interno e extrusora. Analisando amostras dessas blendas por microscopia eletrônica de varredura verificaram que a formação de copolímeros de enxertia aumentou com o grau de foto-oxidação do polietileno, com o teor de nylon e com a intensidade da mistura, visto que quando o misturador interno foi usado uma fase mais homogênea foi obtida. A resistência à tração foi significativamente melhorada quando a mistura mais intensiva (misturador interno) foi utilizada, enquanto o alongamento na ruptura foi extraordinariamente reduzido quando o polietileno reciclado foi usado (comparando com o polímero virgem). Vale lembrar que o alongamento na ruptura diminui drasticamente com a foto-oxidação. Estes resultados confirmam a viabilidade do uso de polietilenos reciclados em blendas com nylon 6, que além de eliminar a etapa dispendiosa da funcionalização de poliolefinas, gera produtos com propriedades semelhantes às da poliamida, cujo custo é elevado.

DIETZ [81] investigou o uso de estabilizantes do tipo fosfito orgânico em plásticos reciclados e reportou que a adição de pequenas quantidades destes estabilizantes podem melhorar certas propriedades do PET, PEAD e PP reciclados, tais

como a estabilidade do material fundido (medida pelo torque ou pelo índice de fluidez) e permanência da cor do material.

SALAS et al. [82] investigaram a ação de agentes compatibilizantes (PP reforçado com fibra de vidro) e de cargas reforçantes (mica e carbonato de cálcio) nas propriedades mecânicas de misturas de resíduos plásticos (madeira plástica). As propriedades mecânicas analisadas (módulo de compressão, de flexão e resistência à flexão) foram melhoradas, mostrando que a madeira plástica tem potencial para competir com a madeira natural em termos de propriedades e relação custo/desempenho obtidos.

FELLAHI et al. [83] avaliaram as propriedades mecânicas (resistência à tração na ruptura e a resistência ao impacto) de misturas de resíduos plásticos, fazendo o processamento destes materiais na presença de um peróxido de dialquila. Observaram que tanto a resistência à tração quanto a resistência ao impacto melhoraram, o que foi atribuído a formação, pela recombinação dos macrorradicais, de copolímeros atuando como agentes compatibilizantes que reduzem a adesão interfacial entre as fases da blenda.

PATTANAKUL et al. [84] estudaram as propriedades físicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado (em teores de 10, 20, 50 e 80% em peso), avaliando e comparando as mudanças mecânicas e físicas do PEAD oriundo de garrafas de leite, antes e depois de um ciclo de consumo. Verificaram que: o índice de fluidez foi afetado; a resistência à tração permaneceu praticamente inalterada; o módulo elástico teve um aumento discreto (que pode ser atribuído a degradação do PEAD, resultante de intempéries e não do reprocessamento); a resistência ao impacto para teores acima de 50% do PEAD reciclado permaneceu inalterada, enquanto que a baixos teores (10 e 16,7%) houve um sutil e inexplicável aumento. Estes mesmos resultados foram obtidos por outros autores (RAM [85]; MILTZ [86]) que atribuíram este fato ao enrijecimento do polímero como resultado da degradação. O alongamento na ruptura diminuiu à medida

que o teor do PEAD reciclado aumentou, mostrando que o alongamento na ruptura foi a propriedade mais afetada pela degradação. Concluíram que o PEAD reciclado é um material com propriedades adequadas e, principalmente, não muito diferente daquelas do polímero virgem (exceto o alongamento na ruptura) e em teores adequados pode ser usado com o PEAD virgem para diferentes aplicações.

LA MANTIA [87] investigou a preparação de blendas de resíduos plásticos heterogêneos (PEAD, PEBD, PVC e PET) com PEBD e verificou que as blendas obtidas mostraram propriedades mecânicas (exceto o alongamento na ruptura) similares àquelas utilizando o PEBD virgem para teores de resíduos em torno de 50%. No mesmo estudo analisou a influência de pequenas quantidades de carga (carbonato de cálcio- $C_aCO_3$ ) nas propriedades mecânicas das blendas e verificou que a adição do  $C_aCO_3$ , para teores acima de 10% não mudou significativamente as propriedades mecânicas embora o custo do material final tenha sido reduzido. Em um outro estudo realizado por LA MANTIA [88], o autor adicionou agentes modificadores (alguns tipos de borrachas) a essas blendas visando melhorar o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto, uma melhora acentuada nestas propriedades foi obtida.

MANO et al. [89] investigaram a possibilidade de recuperação de plásticos provenientes do setor alimentício a partir do material plástico descartado e concluíram que 90% dos plásticos descartados das cadeias de lanchonete podem ser reciclados e são compostos de PSAl, PEBD e PP. Verificaram que suas características tecnológicas se situam próximas as do material virgem e, em alguns casos, até melhores que a de diversos tipos de PSAl.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Introdução**

Para facilitar o entendimento, esta seção foi subdividida em três etapas: na 1ª. etapa citaremos os materiais que foram utilizados neste estudo; na 2ª. etapa apresentaremos a metodologia empregada para obtenção dos materiais reciclados bem como os detalhes de todas as fases envolvidas até a confecção dos corpos de prova; na 3ª. etapa descreveremos sobre a caracterização dos materiais utilizados, onde citaremos os ensaios tecnológicos realizados.

### **4.2 Materiais**

Os materiais utilizados para a realização deste trabalho foram os seguintes:

#### **a) Reciclado Urbano**

Na forma de grânulos extrusados, composto de uma mistura de resíduos plásticos urbanos à base de poliolefinas ( basicamente PEAD, PEBD, PP ), oriundos dos estados da Paraíba, Pernambuco, Ceará e Rio Grande do Norte e proveniente da Polyútil S/A - Indústria e Comércio de Materiais Plásticos, localizada em João Pessoa-PB. Este reciclado apresentou índice de fluidez de 2,51 *g/10min*.

### **b) Reciclado Urbano/Industrial**

Na forma de partículas (com tamanho médio de 2-6 mm), composto de PEAD, resultante de garrafeiras pós-consumo (resíduo urbano) ou defeituosas (resíduo industrial), proveniente também da indústria acima citada. Este reciclado apresentou índice de fluidez de 7,30 g/10min.

### **c) Polietilenos de Alta Densidade**

Comercialmente identificados como JV 060 U e ET 010 M fornecidos pela Polialden Indústria e Comércio S/A, localizada em Camaçari - Ba.

O JV 060 U é um homopolímero. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica, elevada resistência ao impacto a baixas temperaturas e distribuição estreita de peso molecular. É indicado para injeção de peças técnicas e/ou de grandes dimensões, que estejam sujeitas à radiação ultravioleta, tais como garrafeiras, engradados para uso agropecuário, capacetes de segurança e artigos esportivos.

O ET 010 M é também um homopolímero. Apresenta excelente processabilidade, elevada tenacidade associada a um alto alongamento, boas resistências ao intemperismo, a produtos químicos e ao impacto a baixas temperaturas. É indicado para a extrusão de fios estirados tais como: ráfias para sacaria industrial e lonas para coberturas; monofilamentos para cordas, rede de sombreamento, telas em geral e aviamentos; redinhas para frutas.

As propriedades físicas destes polímeros estão apresentadas na Tabela 2.

#### d) Polipropileno

Comercialmente identificado como KM 6100, fornecido pela Polibrasil S/A - Indústria e Comércio, localizada em Camaçari - Ba.

O KM 6100 é um homopolímero isotático. Apresenta boas propriedades mecânicas, destacando sua rigidez e distribuição de peso molecular normal. É indicado para utilidades domésticas, peças para indústrias automobilísticas, artigos técnicos, brinquedos, embalagens, tampas, etc.

As propriedades físicas deste polímero estão apresentadas na Tabela 2.

**TABELA 2**  
**Propriedades físicas dos polímeros utilizados**

PROPRIEDADES FÍSICAS	POLIETILENOS		POLIPROPILENO
	JV 060 U	ET 010 M	KM 6100
Índice de Fluidez ( $g/10min$ )	6,5	1,1	3,5
Densidade ( $g/cm^3$ )	0,964	0,964	0,905
Resistência à Tração (MPa)	26,5	31,5	34,0
Temperatura Vicat ( $^{\circ}C$ )	129,0	129,0	152,0

**e) Recyclostab 411**

Na forma de grânulos brancos. É uma blenda de antioxidantes e co-aditivos, especialmente desenvolvido para reciclados. Fornecido pela Ciba-Geigy Química S.A., Divisão de Aditivos, escritório localizado em São Paulo-SP.

As propriedades físicas são:

Temperatura de Fusão: 110 - 180 °C

Densidade: 1.0 g/cm<sup>3</sup>

**f) Recyclostab 811**

Na forma de grânulos amarelos. É uma blenda de antioxidantes em combinação com estabilizantes à luz, especialmente desenvolvido para a estabilização à luz de reciclados, principalmente de misturas plásticas. Também fornecido pela Ciba-Geigy Química S.A., Divisão de Aditivos, escritório localizado em São Paulo-SP.

As propriedades físicas são:

Temperatura de Fusão: 80 - 180 °C

Densidade: 1.0 g/cm<sup>3</sup>

**4.3 Preparação das Amostras****4.3.1 Coleta e Separação dos Materiais Reciclados**

Para obtenção do reciclado urbano foi utilizado o seguinte procedimento:

- inicialmente os resíduos plásticos urbanos são colocados em uma esteira rolante com velocidade controlada onde um grupo de pessoas é treinado para separar e selecionar o material desejado (poliolefinas) e retirar da esteira o resíduo que não interessa ao processo (PS, PC e PVC), armazenando-o para que depois possa ser redirecionado;

- os plásticos selecionados (PP, PEAD, PEBD), são transportados através da esteira rolante para um triturador (moinho de facas). Após trituração o material cai, por gravidade, dentro de um tanque de lavagem, que possui chicanas internas, para facilitar a decantação das impurezas, e sistema mecânico para formar turbulência na água e levar o material para a outra extremidade do tanque de lavagem. Em seguida, são transferidos através de esteiras para um segundo triturador onde é cortado em tamanhos menores, pois desta forma facilita a secagem e mistura. Depois desta segunda trituração, o material pode ser novamente lavado para garantir uma maior pureza;

- o material triturado e lavado é conduzido para um secador, para eliminar seu teor de umidade. Esta secagem é geralmente feita por centrifugação. É nesta fase do processo (material seco) que os pigmentos e outros aditivos, se necessários, são adicionados. Isto é feito em um equipamento denominado aglutinador, que tem a única finalidade de misturar aditivos ao reciclado quando o plástico é do tipo plástico-rígido. Para o caso dos plásticos-filme o aglutinador tem a finalidade de não só misturar os aditivos ao reciclado mas também de elevar o peso específico dos mesmos;

- a última etapa para obtenção do reciclado urbano consiste na sua mistura a quente. Esta mistura é realizada em extrusora mono-rosca com matriz na forma de filamentos, que são resfriados em banheiras com água e através de puxadores chegam até o granulador onde são cortado para se obter uma grânulos relativamente uniformes (diâmetro em torno de 2-6 mm), semelhante aos da resina virgem. Os grânulos obtidos são embalados e armazenados.

Uma representação esquemática de todas estas etapas, (realizadas na Polyútil S/A - Indústria e Comércio de Materiais Plásticos-João Pessoa/PB), está apresentada na Figura 2.

O reciclado urbano/industrial foi obtido a partir da cominuição de garrafeiras pós-consumo e defeituosas.

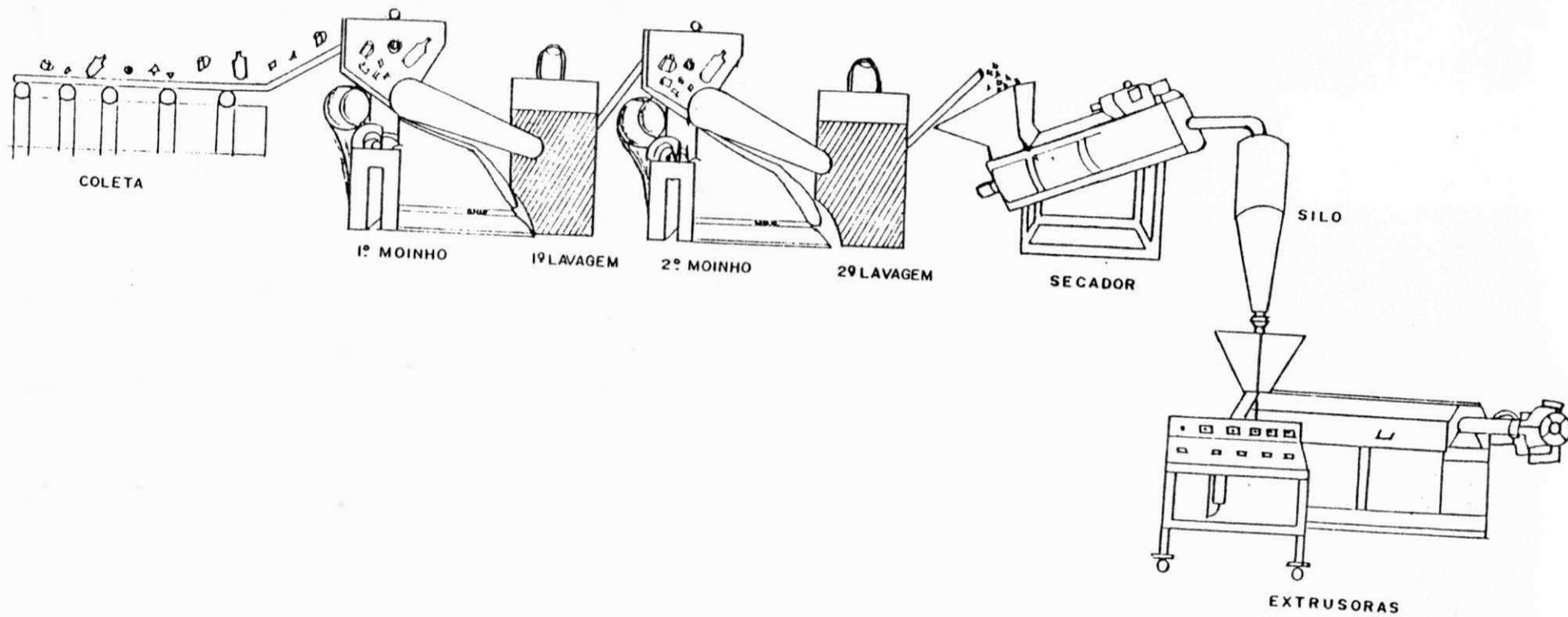


Figura 2-Esquema de coleta e separação dos materiais reciclados.

### 4.3.2 Mistura e Moldagem

A metodologia empregada para mistura e moldagem dos materiais utilizados neste estudo está mostrada abaixo.

O reciclado urbano, como recebido da indústria, foi dividido em cinco lotes distintos, estes foram formulados/processados conforme descritos abaixo:

a) Moldado por compressão na forma de corpos de prova de tração, segundo ASTM D- 638/87-b e testados mecânicamente;

b) Submetido a oito etapas de extrusão e amostras coletadas para testes nas etapas denominadas 1E, 2E, 3E, 5E e 8E. Com o objetivo de se analisar o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades mecânicas do material em estudo. O equipamento utilizado foi uma extrusora mono-rosca do Reômetro de Torque System 90 da Haacke-Bluchler, com uma razão  $L/D$  de 25, operando a 70 rpm e com perfil de temperatura de 165°C, 175°C, 210°C, 215°C e 200°C nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente;

c) Aditivado com os estabilizantes Recyclostab 411 e Recyclostab 811, respectivamente, em teores de 0.2, 0.3, 0.4 % e 0.6 % em peso e posteriormente submetido a oito etapas sucessivas de extrusão, visando analisar a influência destes aditivos na estabilidade termo-oxidativa do reciclado;

d) Misturado com o reciclado urbano/industrial, em teores de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em peso, visando analisar a influência deste reciclado, que só apresenta um tipo de

polímero em sua composição (PEAD), nas propriedades mecânicas do reciclado em estudo. Neste caso o material foi sujeito a somente uma etapa de extrusão;

e) Misturado com polímeros virgens (PEAD e PP), em teores de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 % em peso, visando analisar a influência destes polímeros nas propriedades mecânicas do reciclado urbano. O material foi submetido, também, a uma única etapa de extrusão.

A incorporação dos estabilizantes, do reciclado urbano/industrial e dos polímeros virgens ao reciclado em estudo (reciclado urbano à base de poliolefinas), foi feita através de uma mistura a frio por tamboreamento à temperatura ambiente durante 45 minutos, antes da realização da mistura dispersiva na extrusora do Reômetro de Torque, visando uma melhor homogeneização destas composições.

As composições provenientes da mistura dispersiva, obtidas na forma de monofilamentos, foram resfriados a temperatura ambiente e triturados em um moinho de facas, obtendo-se grânulos com tamanho médio em torno de 3.0 mm. Estes grânulos foram, em seguida, moldados por compressão em prensa hidráulica, operando à uma temperatura de  $180 \pm 5^\circ C$  e sujeitos a uma pré-prensagem por 5 minutos, seguida por prensagem de 9,81 MPa durante 5 minutos. Utilizou-se moldes vazados na forma dos corpos de prova de tração, segundo ASTM D-638/87-b.

#### 4.4 Caracterização

As amostras em estudo foram caracterizadas térmicamente (temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade), termo-mecanicamente (índice de

fluidez), mecânicamente (resistência à tração e alongamento na ruptura e módulo de elasticidade) e através de análises espectroscópicas (FTIR).

#### 4.4.1 Caracterização Térmica

O método de caracterização térmica utilizado foi o de calorimetria diferencial de varredura (DSC), também denominado de calorimetria exploratória diferencial.

As curvas de DSC, obtidas no Thermal Analyst 2000-DSC 10, foram usadas na determinação dos tipos de polímeros presentes nos resíduos plásticos em estudo, tendo como parâmetros de análise a temperatura de fusão ( $T_m$ ). A entalpia de fusão e grau de cristalinidade ( $g_c$ ) também foram determinados. Utilizou-se uma taxa de aquecimento e de resfriamento de  $10^\circ C/min$ , com o equipamento operando de 50 a  $210^\circ C$ , mantido a  $210^\circ C$  por cinco minutos e resfriados. A cristalinidade foi calculada de acordo com a equação:

$$g_c = \frac{\Delta^l_s H(am)}{\Delta^l_s H(100)} \cdot 100\%$$

onde  $g_c$  é o grau de cristalinidade do polímero;  $\Delta^l_s H(am)$  é a variação de entalpia de fusão da amostra e  $\Delta^l_s H(100)$  é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo considerado para o cálculo o valor de  $207,00 J/g$  para o polipropileno (90) e  $286,19 J/g$  para o polietileno (91).

#### 4.4.2 Caracterização Termo-Mecânica

As medidas do índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um Plastômetro Davenport - modelo 3, utilizando amostras extrusadas e trituradas, conforme a norma

ASTM D - 1238-L. As condições utilizadas foram: temperatura do cilindro igual a 190°C e carga de 2,16 kg.

#### **4.4.3 Caracterização Mecânica**

Os testes tênséis foram conduzidos em uma máquina universal de ensaio Testometric Micro 350 operando à uma velocidade de 5 *mm/min*, segundo ASTM D - 638, com corpos de prova do tipo I (com dimensões nominais de 110 *mm* de comprimento, 13 *mm* de largura e 2 *mm* de espessura). O módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram determinados e a média de 15-20 determinações por teste, reportada. Todos estes dados foram submetidos à análise estatística (ANEXO 1).

#### **4.4.4 Caracterização Espectroscópica**

A caracterização espectroscópica foi realizada em espectrofotômetro BOMEM MB 102 com transformada de Fourier e os espectros com resolução de 4 *cm<sup>-1</sup>* na região de 4000 a 500 *cm<sup>-1</sup>*, obtidos.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Introdução**

Os efeitos das condições de processamento (repetidas extrusões) e da incorporação de estabilizantes e de agentes compatibilizantes, nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas, do reciclado à base de poliolefinas, composto de resíduos plásticos urbanos da região Nordeste, serão apresentados neste capítulo. As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

### **5.2 Influência das Condições de Processamento**

Visando analisar o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades do reciclado urbano à base de poliolefinas, este foi submetido a oito etapas de extrusão e a degradação sofrida pelo mesmo devido aos efeitos de temperatura e cisalhamento durante os ciclos de processamento avaliada.

#### **5.2.1 Caracterização Térmica**

A curva de calorimetria diferencial de varredura-DSC (ANEXO 2) mostra que o reciclado urbano é composto por uma mistura de poliolefinas (PE's e PP), sendo o PE o componente majoritário. Entretanto, considerando que a separação dos resíduos plásticos é feita manualmente, e que existem muitos artefatos de PVC presentes em

grande quantidade nos resíduos urbanos, é possível que neste reciclado exista também PVC, embora não tenha sido detectado através da análise de DSC. Visando confirmar a ausência deste polímero no reciclado em estudo, amostras deste material foram submetidas a dois tipos de ensaios químicos: o teste de queima e o da solubilidade em acetato de etila [41]. O teste de queima permite identificar a presença de cloro com base nas características da chama. Uma coloração alaranjada e verde nas bordas indica teste positivo. No teste de solubilidade fragmentos do material reciclado foram colocados em um becker e deixado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente [92]. Em ambas as análises efetuadas não se detectou a presença de PVC no reciclado em estudo

A influência das condições de processamento nas propriedades térmicas ( $T_m$ ,  $g_c$ ) do reciclado urbano está mostrada na Tabela 3.

**TABELA 3**

**Propriedades térmicas do reciclado urbano em função do ciclo de extrusão.**

CICLO DE EXTRUSÃO	$T_m(^{\circ}C)$		$g_c(\%)$	
	PE's	PP	PE's	PP
0	128,89	161,33	63,65	4,02
1	128,39	160,98	41,05	2,44
2	128,62	160,77	46,68	1,69
5	129,01	161,49	55,45	2,23
8	128,79	159,35	51,74	2,58

Através desta tabela observa-se que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) de cada componente do reciclado praticamente não variou com a severidade do processo (aumento do ciclo de extrusão); enquanto que para o grau de cristalinidade ( $g_c$ ) uma leve diminuição foi observada ao longo dos ciclos de extrusão.

### 5.2.2 Caracterização Termo-Mecânica

Os resultados obtidos para o índice de fluidez do reciclado urbano à base de poliolefinas, em função de extrusões sucessivas, estão mostrados na Tabela 4. Observa-se que o índice de fluidez praticamente não se alterou até a quinta extrusão mas na oitava extrusão houve um leve decréscimo. O índice de fluidez é uma medida indireta do peso molecular de um polímero, logo para um mesmo polímero quanto maior o índice de fluidez menor o seu peso molecular. Sendo o reciclado analisado, composto basicamente por PE's e PP (conforme análise de DSC mencionada anteriormente), sabe-se que estes polímeros sofrem mecanismos de degradação distintos. O PP, por exemplo, degrada predominantemente por cisão de cadeia (diminuição do peso molecular), ao passo que o PE apresenta como forma principal de degradação a formação de reticulações e conseqüente formação de géis. Assim, mesmo que ocorra degradação do reciclado, pode haver dificuldade na sua detecção monitorando-se o índice de fluidez da mistura em função do número de extrusões, já que a degradação do PP tende a aumentá-lo e a do PE a diminuí-lo. O decréscimo no índice de fluidez das amostras submetidas a oito etapas consecutivas de extrusão pode ser atribuído a uma predominância da influência da degradação do PE que é o componente majoritário do reciclado em estudo. Portanto, embora a degradação do polímero possa ser reconhecida através de alterações em seu índice de fluidez, em misturas cujos componentes degradam por mecanismos distintos a

detecção só ocorre a partir do momento em que um dos mecanismos torna-se predominante.

**TABELA 4**  
**Índice de fluidez do reciclado urbano**

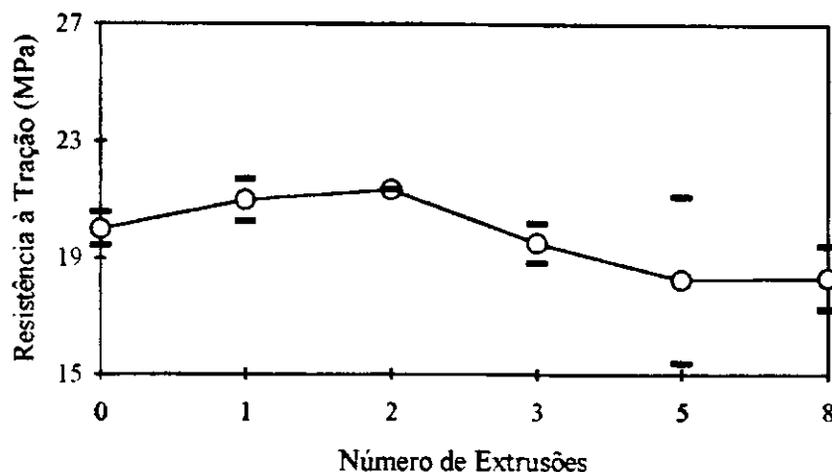
CICLO DE EXTRUSÃO	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10min)
0	2,51
1	2,50
2	2,45
5	2,50
8	2,41

### 5.2.3 Caracterização Mecânica

A influência de repetidas extrusões nas propriedades mecânicas do reciclado urbano foi determinada e os resultados obtidos mostrados nas Figuras 3 - 5.

A Figura 3 mostra o efeito das etapas de extrusão na resistência à tração na ruptura do material em estudo. Nota-se um leve aumento nesta propriedade até a segunda extrusão, seguido de decréscimo em etapas posteriores. O decréscimo desta propriedade em função do número de extrusões é esperado já que a degradação dos polímeros leva a um empobrecimento de suas propriedades mecânicas, enquanto o aumento inicial é atribuído á uma melhor homogeneização da mistura visto que a composição do material estudado é heterogênea. Estes resultados estão de acordo com

os observados por LA MANTIA [87,88] num estudo sobre blendas de resíduos plásticos/polietileno de baixa densidade.



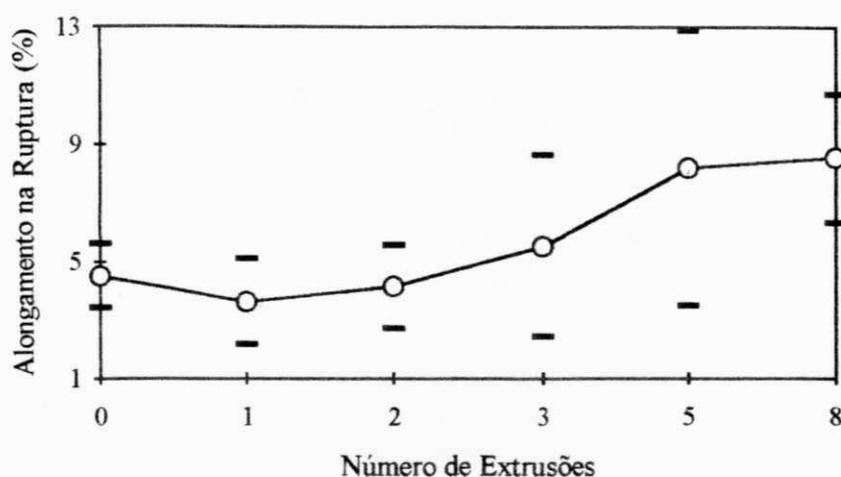
**Figura 3-Influência do número de extrusões na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.**

A Figura 4 mostra que o maior alongamento na ruptura ocorreu a partir da terceira extrusão, o que pode ser atribuído a maior degradação sofrida pelo material reciclado. Sendo o componente majoritário do reciclado em estudo, uma mistura de polietilenos, a degradação provoca a formação de algumas ramificações e o aumento do peso molecular devido à formação de algumas ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, ocasionando um maior alongamento na ruptura do artefato.

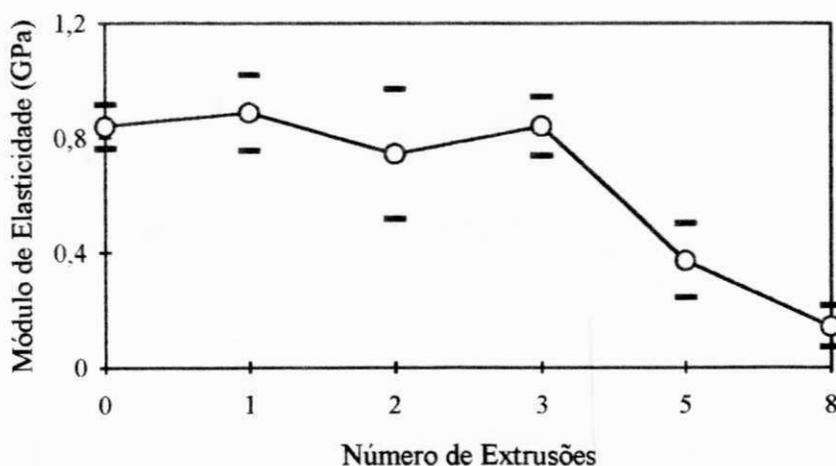
Verifica-se uma dispersão considerável nos resultados de alongamento na ruptura, o que pode ser explicado pela presença de detritos infusíveis em alguns corpos de prova analisados que provavelmente influenciaram esta variação. Estudos realizados por BENACHOURS et al. [93] mostram que microheterogeneidades afetam mais determinadas propriedades como, por exemplo, alongamento na ruptura e no

escoamento e resistência ao impacto do que outras propriedades como resistência à tração na ruptura e no escoamento.

A Figura 5 mostra a variação do módulo de elasticidade com o número de extrusões. Apesar da dispersão dos dados nota-se uma clara tendência ao decréscimo do módulo a partir da terceira extrusão, o que já era esperado pois concordam com os resultados obtidos para o alongamento na ruptura.



**Figura 4-Influência do número de extrusões no alongamento na ruptura do reciclado urbano.**

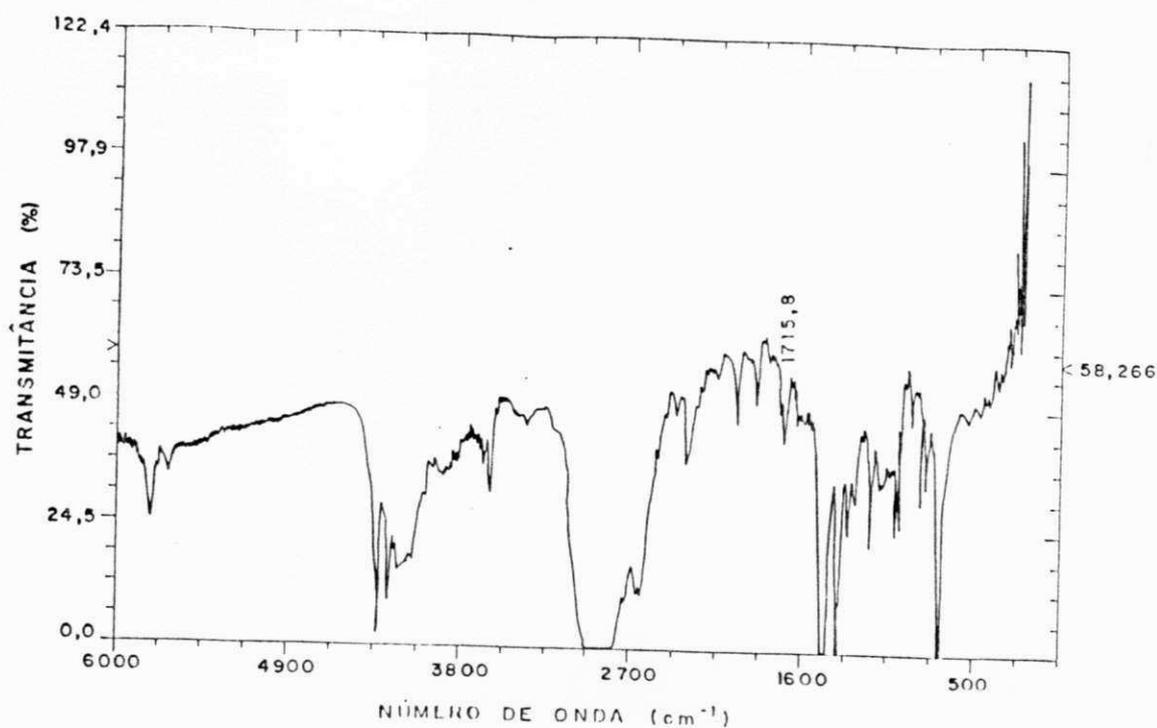


**Figura 5-Influência do número de extrusões no módulo de elasticidade do reciclado urbano.**

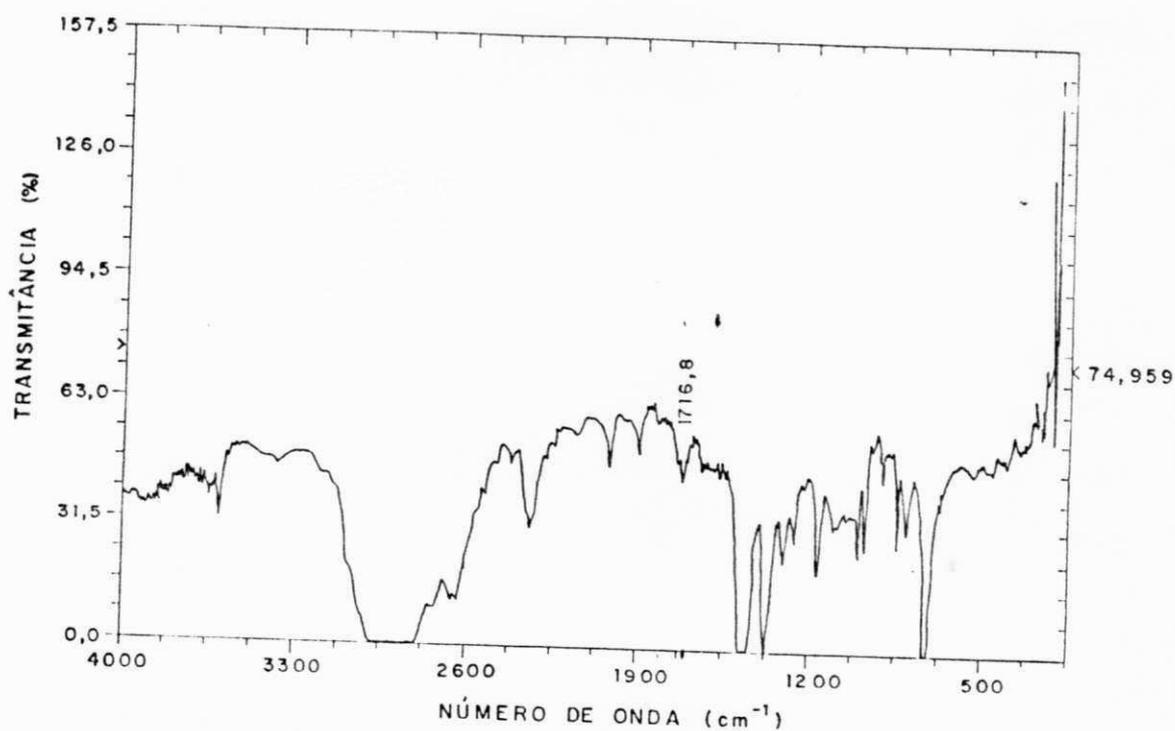
#### 5.2.4 Caracterização Espectroscópica

Os resultados desta análise estão apresentadas nas Figuras 6 e 7. Estas Figuras mostram claramente as bandas de absorção características dos PE's e PP, evidenciando que o reciclado urbano em estudo é composto de poliolefinas, confirmando o que já foi anteriormente verificado por DSC. As absorções mais significativas foram: 2338, 2020, 1457, 723  $cm^{-1}$  (PEAD); 1458, 2342, 1370, 723  $cm^{-1}$  (PEBD) e 2850, 1454, 1370, 997, 840  $cm^{-1}$  (PP).

Esta análise foi também utilizada de modo qualitativo visando determinar alguns produtos de degradação presentes na amostra conforme recebida da Indústria e após ser submetida a oito etapas sucessivas de extrusão. Em geral, a degradação de polímeros implica na formação de radicais livres que podem levar a ramificações, reticulações e/ou cisão de cadeia através de reação com o oxigênio atmosférico. Nestes processos nota-se a formação de carbonilas, duplas ligações e carbonas terciários. A presença de bandas atribuídas a formação de carbonilas (1715 e 1717  $cm^{-1}$ ) estão também apresentadas nas figuras mencionadas anteriormente. Não se observou variação significativa nas bandas características da carbonila com as etapas de extrusão.



**Figura 6-Espectro de infravermelho do reciclado urbano conforme recebido da Indústria.**



**Figura 7-Espectro de infravermelho do reciclado urbano após submetido a oito extrusões.**

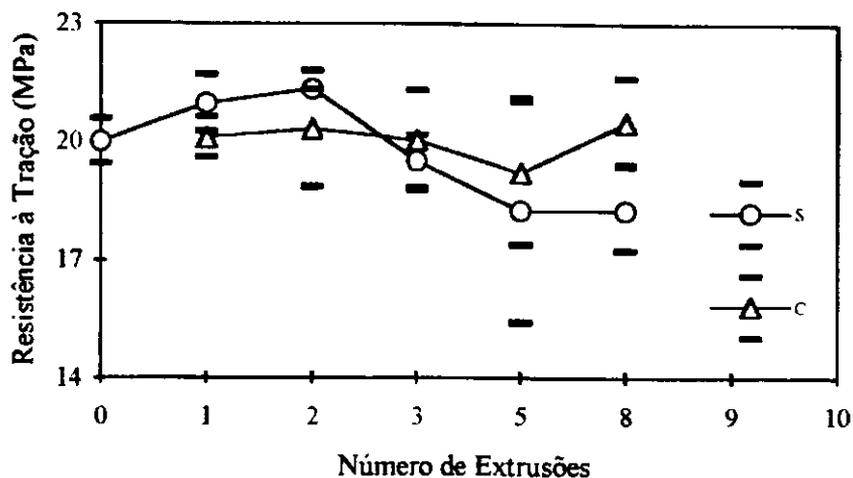
### **5.3 Efeito da Incorporação de Estabilizantes**

Visando analisar a influência da incorporação de estabilizantes térmicos (Recyclostab 411) e à luz (Recyclostab 811) nas propriedades do reciclado urbano, este foi submetido a etapas sucessivas de extrusão e a degradação sofrida pelo material durante os ciclos de processamento avaliada.

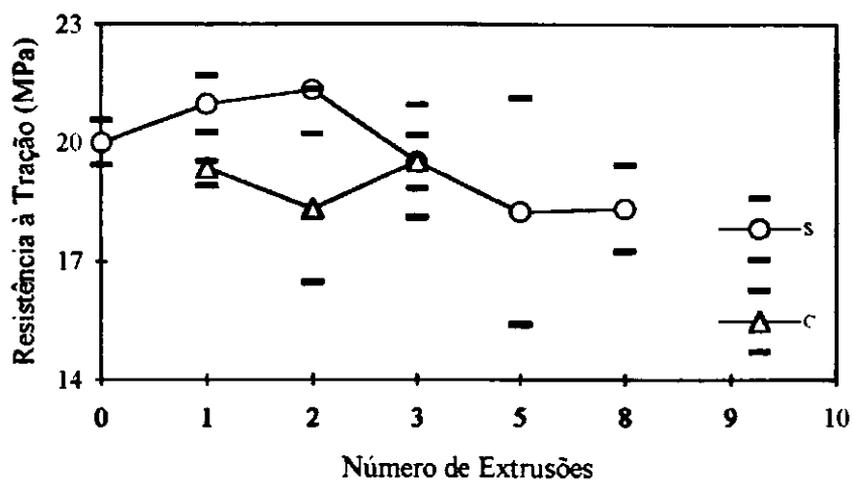
#### **5.3.1 Caracterização Mecânica**

A influência da incorporação de estabilizantes térmicos e à luz nas propriedades mecânicas do material reciclado quando submetido à etapas sucessivas de extrusão foi determinada e os resultados obtidos mostrados nas Figuras 8 - 19.

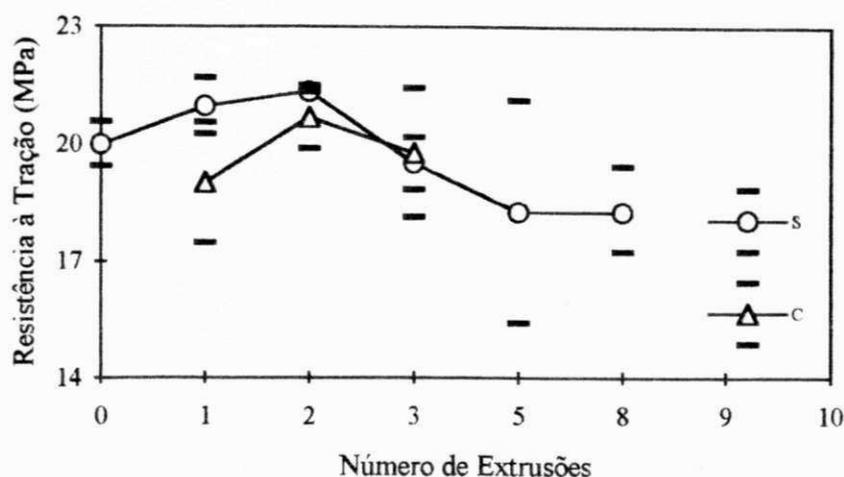
Fica evidenciado (Figura 8) que a resistência à tração na ruptura do material não estabilizado sofre um leve aumento até a segunda extrusão, seguido por decréscimo em etapas posteriores. Para os materiais estabilizados, fica evidenciado que a adição de 0,2% do estabilizante térmico Recyclostab 411 foi suficiente para que esta propriedade fosse mantida em bons níveis até a oitava extrusão. As Figuras 9 e 10 mostram que a adição deste estabilizante em teores mais elevados (0,3 e 0,4% em peso) não provocou melhora significativa nesta propriedade até a terceira extrusão. Uma vez que os dados anteriores mostraram que, nas condições experimentais empregadas, a adição de 0,2% deste estabilizante foi suficiente para manter as propriedades do produto, não se fez mais do que três extrusões para os materiais aditivados com teores mais elevados do Recyclostab 411.



**Figura 8-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.**

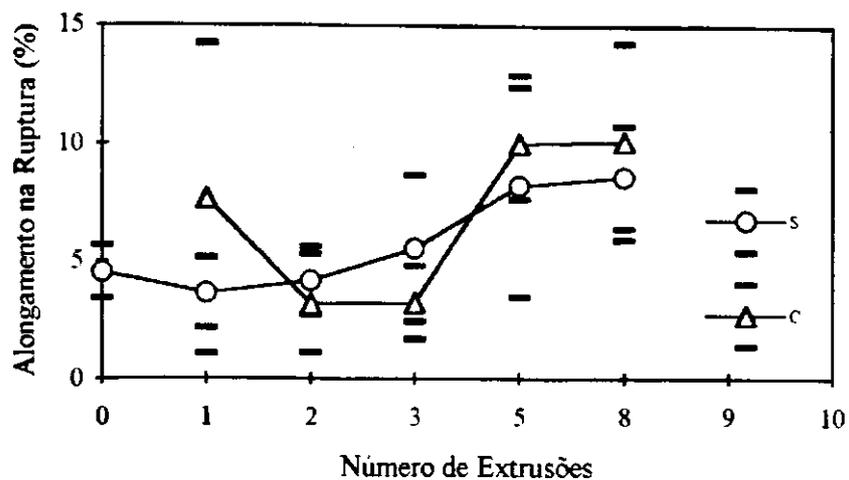


**Figura 9-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%.**

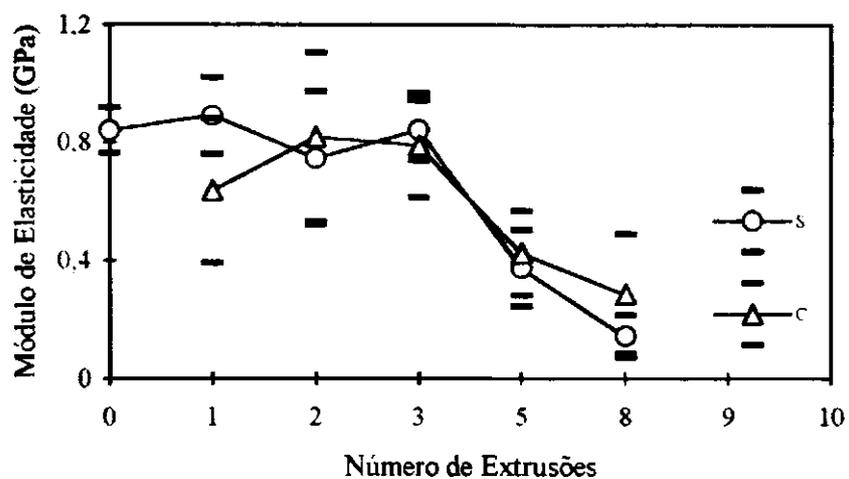


**Figura 10-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%.**

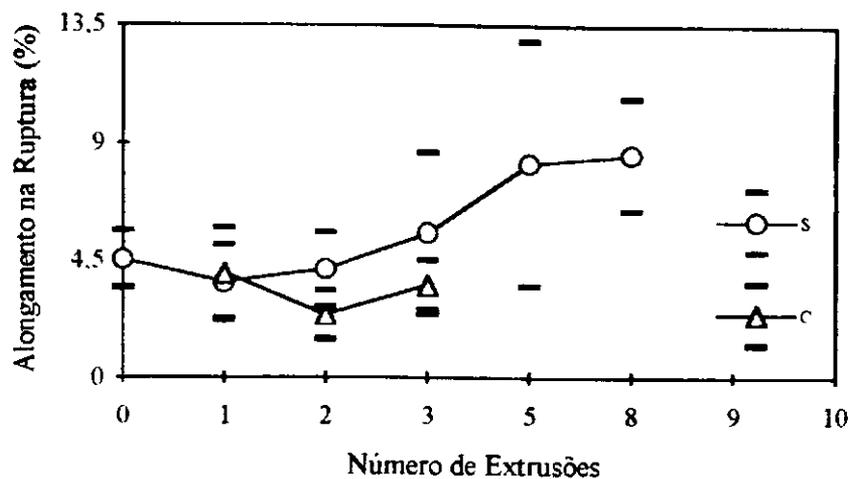
Os valores do alongamento na ruptura do para o reciclado estabilizado com 0,2% do Recyclostab 411 (Figura 11) exibe um comportamento confuso. Quando comparado com o do material não estabilizado, exibe discretos aumentos e reduções cujas razões não são claras. O comportamento do módulo de elasticidade (Figura 12) também é confuso mas, de certa forma esperado, haja vista os resultados obtidos para o alongamento na ruptura. De uma forma geral essas duas propriedades exibem comportamentos similares para os demais teores de estabilizantes utilizados, conforme evidenciados nas Figuras 13-16, respectivamente. Vale salientar que, nas condições experimentais adotadas, a adição de 0,2% do Recyclostab 411 não foi suficiente para prevenir a diminuição do módulo após cinco extrusões.



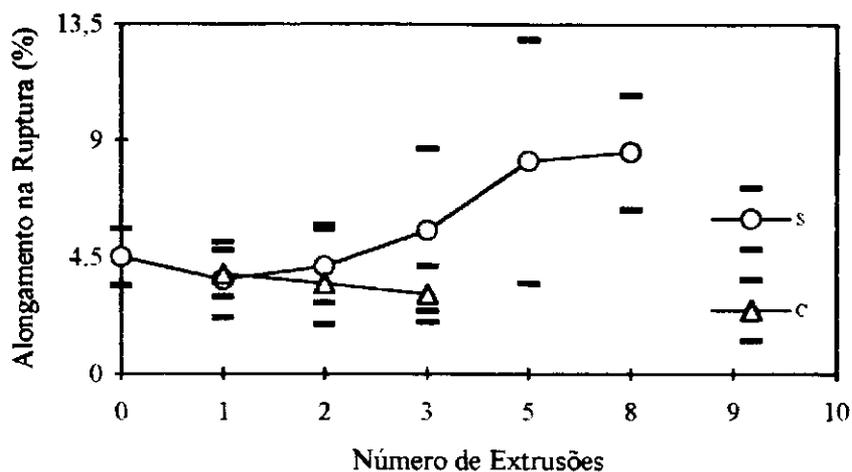
**Figura 11-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.**



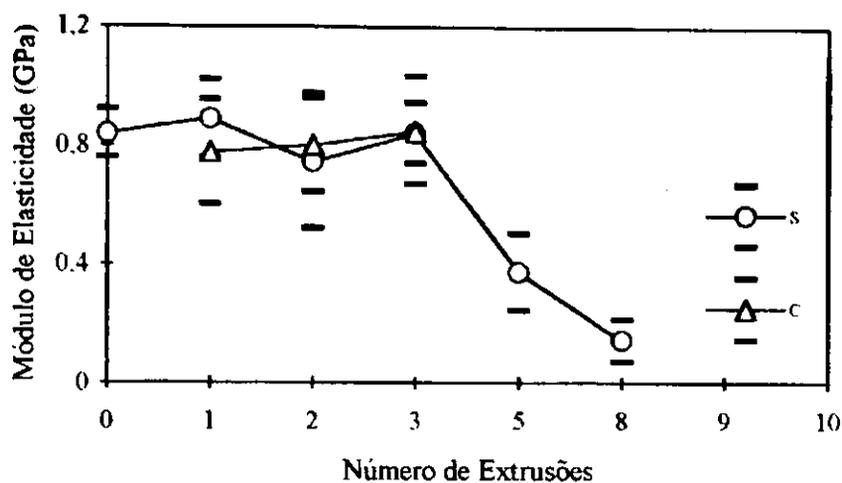
**Figura 12-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,2%.**



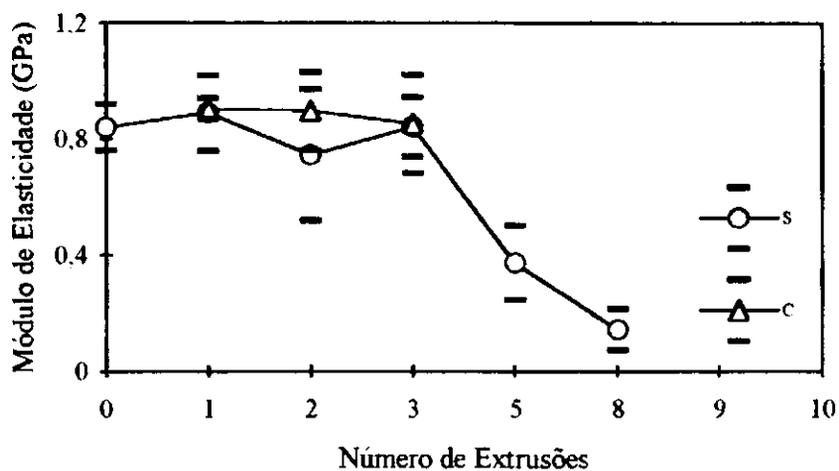
**Figura 13**-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%.



**Figura 14**-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%.



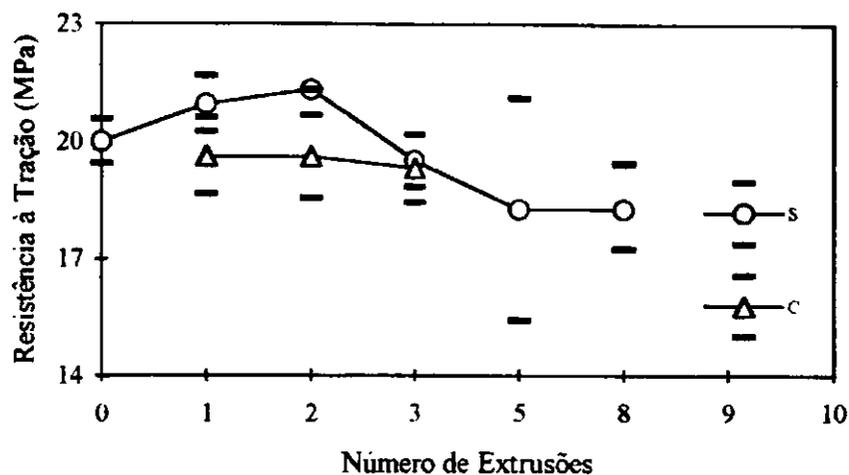
**Figura 15-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,3%.**



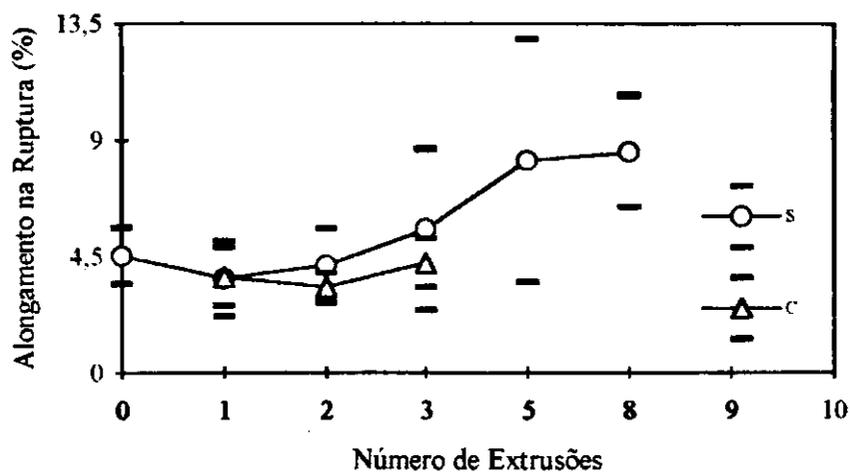
**Figura 16-Influência da incorporação do estabilizante térmico (Recyclostab 411) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,4%.**

Com relação à adição de 0,6% do estabilizante Recyclostab 811, pode-se dizer que todas as propriedades analisadas permaneceram praticamente inalteradas (Figura 17-19). Entretanto, por ser esse estabilizante uma blenda de antioxidante em combinação com estabilizante à luz a eficiência do mesmo, no teor de 0,6%, só será confirmada quando do estudo do envelhecimento (resistência às intempéries) deste material. O estudo realizado por HERBST et al. [94] mostrou que a adição de 0,6% deste estabilizante melhora a estabilidade de reciclados e aumenta a sua vida útil. Portanto, faz-se necessário submeter essas composições a ciclos maiores de extrusão, bem como investigar se teores mais elevados deste estabilizante seriam eficientes em prevenir o empobrecimento do módulo e do alongamento na ruptura após cinco extrusões.

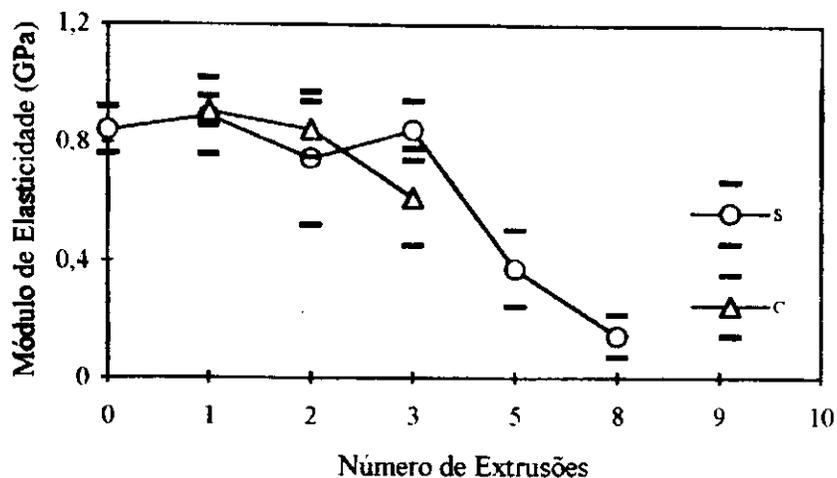
Os dados obtidos podem ser explicados em função dos mecanismos de degradação predominantes para o PE (ramificação e reticulação) e para o PP (cisão de cadeia) [95]. Estes resultados estão de acordo com os reportados por LA MANTIA et al. [79] que atribui este comportamento ao fato da adição de baixas concentrações de estabilizantes lograrem unicamente inibir a degradação térmica mas não a degradação termo-oxidativa em polímeros sujeitos ao reproprocessamento.



**Figura 17-**Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%.



**Figura 18-**Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) no alongamento na ruptura do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%.



**Figura 19-Influência da incorporação do estabilizante à luz (Recyclostab 811) no módulo de elasticidade do reciclado urbano: S) sem estabilizante e C) estabilizado com 0,6%.**

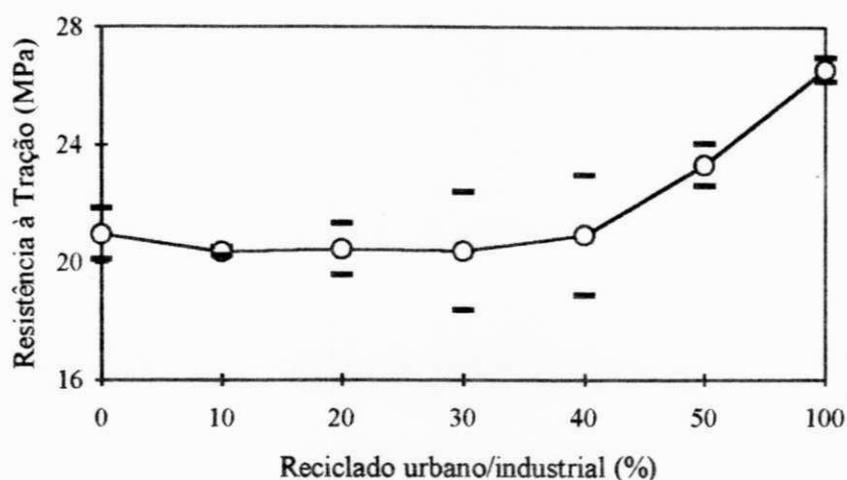
#### **5.4 Influência da Incorporação de Agentes compatibilizantes**

A influência da incorporação de agentes compatibilizantes (reciclado urbano/industrial, polietilenos e polipropileno) ao reciclado urbano foi avaliada através do monitoramento de suas propriedades mecânicas, após submetidos a uma etapa de extrusão.

##### **5.4.1 Reciclado Urbano/Industrial**

A influência da incorporação deste agente compatibilizante, em teores variados, nas propriedades do reciclado urbano foi determinada e os resultados mostrados nas Figuras 20 -22.

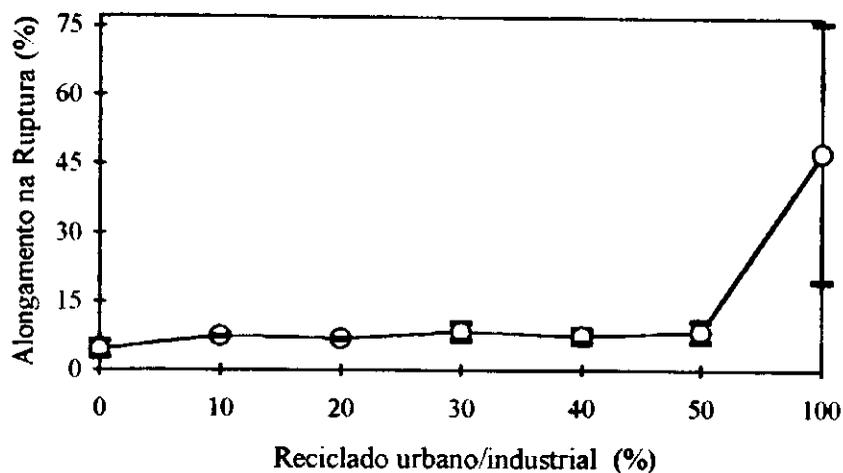
Fica evidenciado (Figura 20) que a adição de até 40% em peso deste agente compatibilizante praticamente não alterou a resistência à tração na ruptura do reciclado urbano, notando-se um aumento sensível quando da adição deste em teor de 50%. Desta forma, a adição deste material ao reciclado urbano só se justifica nos casos em que se deseja produzir artefatos cujo desempenho necessitem maior resistência mecânica, considerando que o custo do reciclado urbano/industrial (agente compatibilizante) é relativamente superior ao do reciclado urbano.



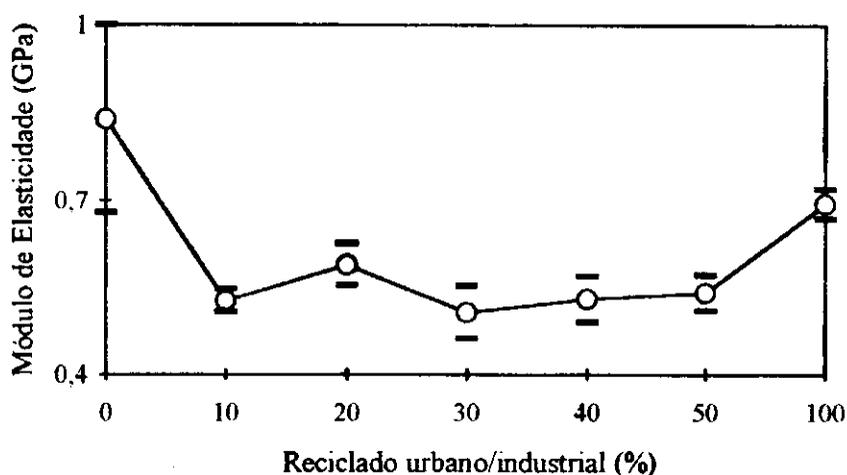
**Figura 20-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.**

A Figura 21 mostra que o alongamento na ruptura praticamente não se alterou quando da incorporação do agente compatibilizante.

O módulo de elasticidade (Figura 22) mostra um comportamento irregular. A incorporação de 10% do agente compatibilizante provoca uma diminuição significativa no módulo, seguida de leve aumento a teores de 20% e praticamente a manutenção dos valores obtidos a 10% para todas as outras concentrações do reciclado urbano/industrial.



**Figura 21-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial no alongamento na ruptura do reciclado urbano.**



**Figura 22-Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial no módulo de elasticidade do reciclado urbano.**

Esperava-se que a incorporação de pequenos teores do reciclado urbano/industrial fosse capaz de promover uma melhora da resistência à tração da mistura, pois este reciclado urbano/industrial é composto de PEAD, conforme verificado por DSC (ANEXO 3) e, como o reciclado urbano em estudo é majoritariamente composto por polietilenos a afinidade química prevalecesse. Entretanto, considerando

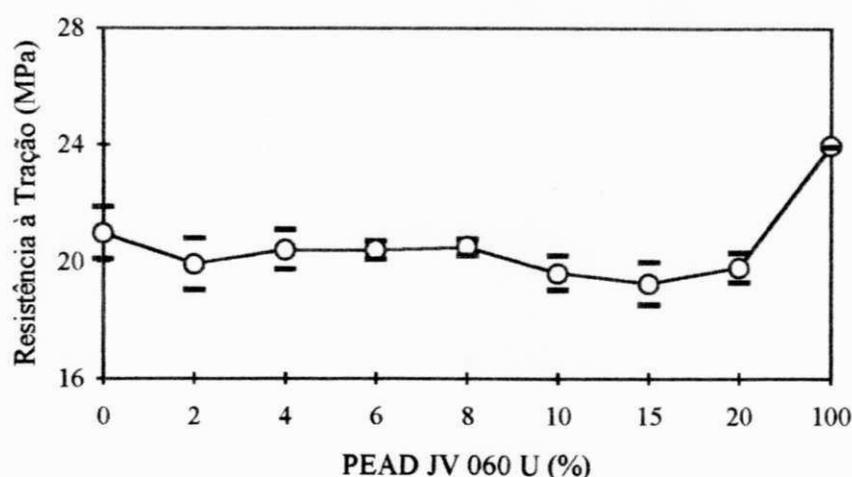
que o reciclado urbano é constituído de polietilenos e de uma pequena quantidade de polipropileno (incompatível com PEAD e PEBD), é possível que a incompatibilidade entre as fases seja responsável pelo comportamento observado.

## 5.4.2 Polímeros Virgens

### 5.4.2.1 Incorporação de Polietilenos

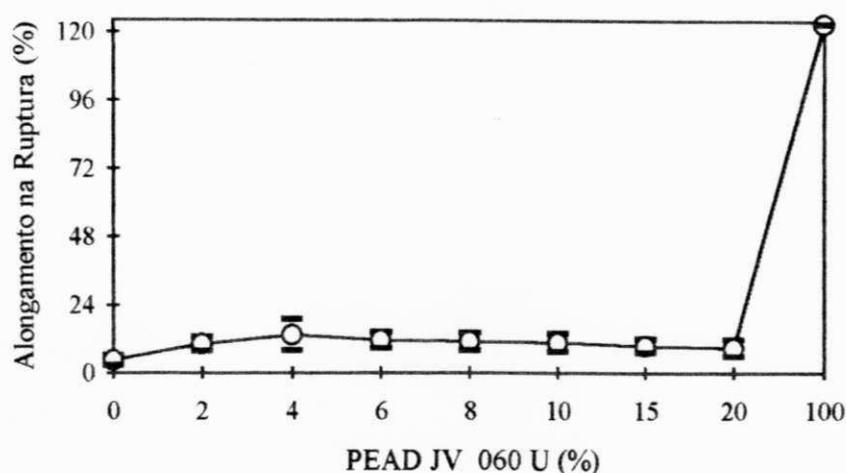
A influência da incorporação de polietilenos nas propriedades mecânicas do reciclado em estudo foi determinada e os resultados obtidos mostrados nas Figuras 23 - 28.

A Figura 23 mostra que não houve alteração da resistência à tração na ruptura quando da incorporação do PEAD JV 060 U. Para todos os teores analisados, esta propriedade apresentou valores inferiores quando comparados com a do reciclado urbano e com a do polímero virgem.



**Figura 23-Influência da incorporação do PEAD JV 060U na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.**

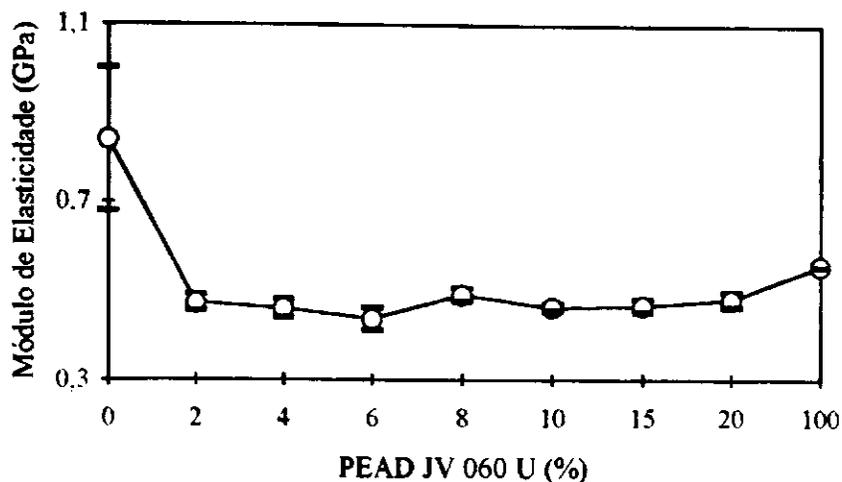
Observa-se através da Figura 24 que para o alongamento na ruptura a incorporação do PEAD JV 060 U promoveu um discreto aumento desta propriedade, quando comparado com o alongamento na ruptura do reciclado urbano e foi extraordinariamente reduzido quando comparado com o do polímero virgem.



**Figura 24-Influência da incorporação do PEAD JV 060U no alongamento na ruptura do reciclado urbano.**

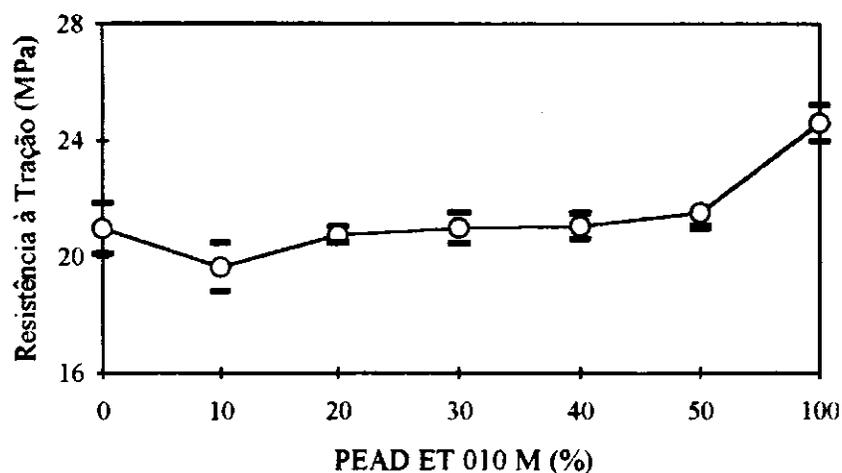
Para o módulo de elasticidade (Figura 25) nota-se que houve diminuição desta propriedade quando comparado com o do reciclado urbano, mas não muito diferente do módulo de elasticidade do polímero virgem.

Esses resultados indicam que este polímero não foi um agente compatibilizante eficiente para o reciclado urbano em estudo e confirmam os resultados obtidos com o resultado urbano/industrial, ou seja, que a utilização deste polímero não provoca melhoras significativas nas propriedades do reciclado urbano.



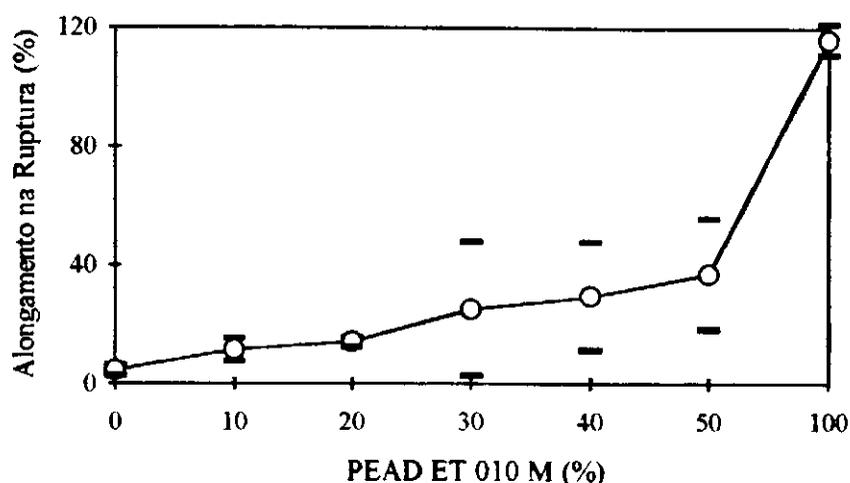
**Figura 25-Influência da incorporação do PEAD JV 060U no módulo de elasticidade do reciclado urbano.**

A Figura 26 mostra que a resistência à tração na ruptura praticamente não foi alterada com a incorporação do PEAD ET 010 M. O valor desta propriedade quando da adição de 30% do polímero é igual a do reciclado urbano, e teores de 40 e 50% proporcionam aumentos na resistência à tração um pouco superiores a do reciclado urbano mas, ainda inferior a do polímero virgem, o que não justifica a utilização do mesmo.



**Figura 26-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.**

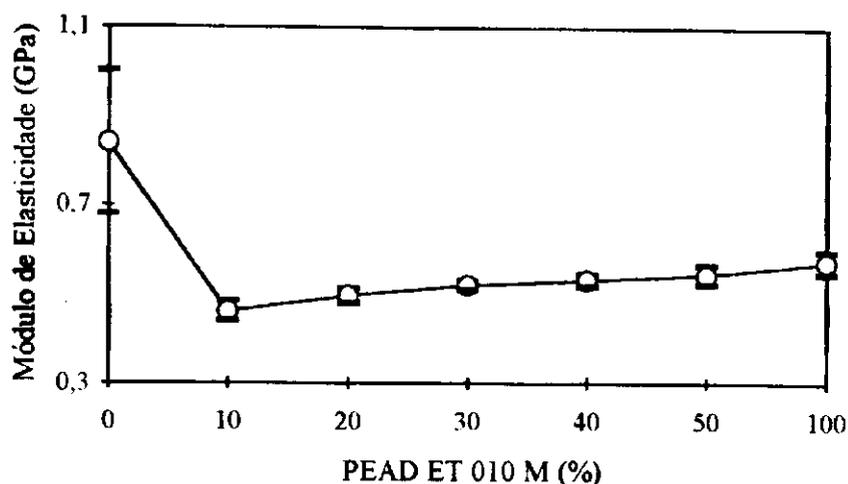
Através da Figura 27 percebe-se que houve um aumento gradual do alongamento na ruptura quando da incorporação do PEAD ET 010 M mas, muito inferior ao do polímero virgem.



**Figura 27-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M no alongamento na ruptura do reciclado urbano.**

Para o módulo de elasticidade (Figura 28) observa-se que ocorreu um leve aumento com a adição do PEAD ET 010 M. Em todos os teores analisados esta propriedade foi inferior à do reciclado urbano e não muito diferente do módulo de elasticidade do polímero virgem.

Nesta etapa as composições foram submetidas a uma extrusão, entretanto em um estudo realizado por LA MANTIA [88] fica evidenciado que melhores propriedades são obtidas quando as amostras são submetidas a duas extrusões, devido à maior homogeneização entre os componentes presentes na mistura.

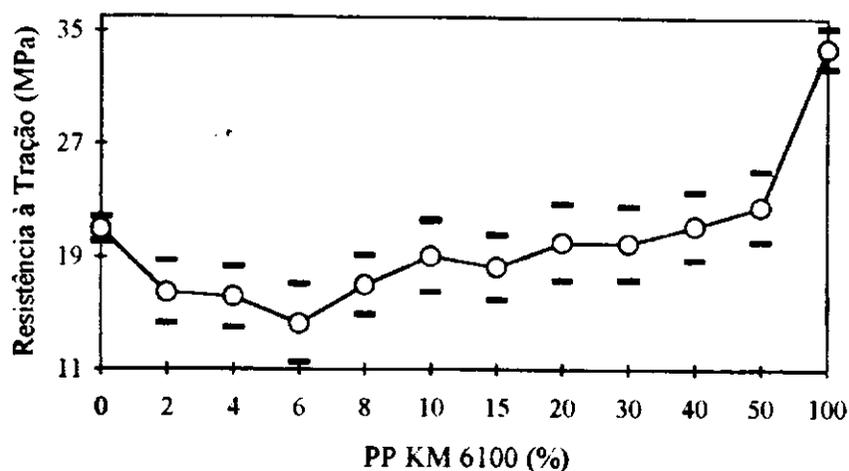


**Figura 28-Influência da incorporação do PEAD ET 010 M no módulo de elasticidade do reciclado urbano.**

#### **5.4.2.2 Incorporação de Polipropileno**

As Figuras 29 - 31 mostram a influência da incorporação do PP KM 6100 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano.

Através dos resultados obtidos para resistência à tração na ruptura (Figura 29) observa-se que a incorporação de pequenos teores do PP KM 6100 (2 a 8%) ao reciclado urbano provoca decréscimo nesta propriedade e que para teores mais elevados (10 a 40%) a propriedade é pouco alterada em relação à resistência inicial do reciclado. O decréscimo inicial pode ser atribuído à incompatibilidade do PP com o reciclado urbano, o que leva à separação entre as fases ao passo que para teores mais elevados, a propriedade final pode ser uma média das propriedades dos componentes individuais. Em geral, conclui-se que a adição de PP ao resíduo urbano é ainda mais ineficaz do que a adição de PEAD, e isto pode ser atribuído à maior incompatibilidade do sistema PE/PP em relação ao sistema composto predominantemente por polietilenos [96 – 98].



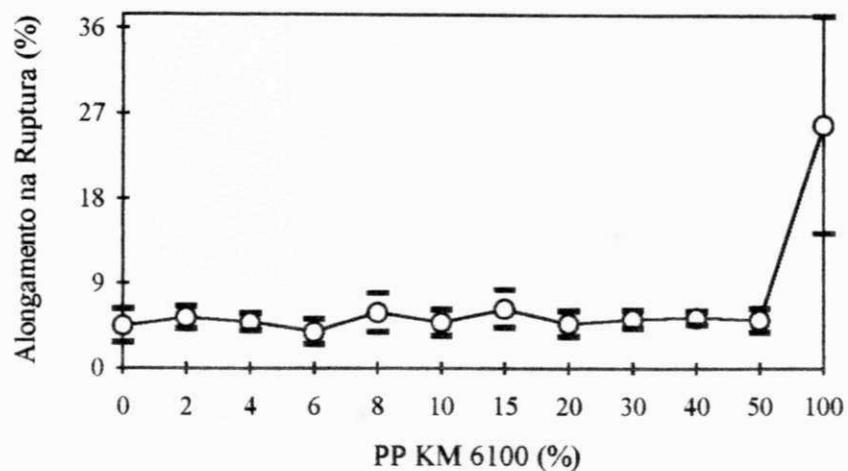
**Figura 29-Influência da incorporação do PP KM 6100 na resistência à tração na ruptura do reciclado urbano.**

O alongamento na ruptura (Figura 30) novamente mostra um comportamento irregular, exhibe discretos aumentos e reduções, comparando com o do reciclado urbano, ao longo da incorporação do PP KM 6100 e é drasticamente inferior ao do PP virgem. Mesmo comportamento é observado para o módulo de elasticidade (Figura 31), onde todos os teores foram inferiores ao do reciclado e ao do PP virgem.

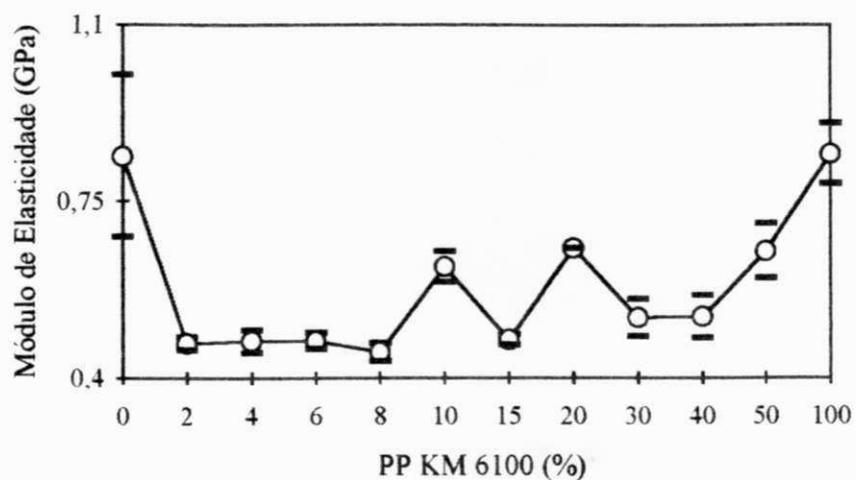
Através desses resultados observa-se que o PP não atuou como um agente compatibilizante para o reciclado urbano, visto que essas propriedades mantiveram-se praticamente inalteradas quando da incorporação deste polímero em todos os teores analisados. A razão para isto pode ser atribuída, conforme mencionado anteriormente, a incompatibilidade entre os constituintes presentes na mistura.

As oscilações dos dados experimentais também podem ser ligados às condições de mistura e a heterogeneidade resultantes do método de confecção dos corpos de prova. É possível que a dispersão nos dados diminua se as misturas forem sujeitas a duas etapas de extrusão, conforme verificado por LA MANTIA em estudo correlato [87], e se

os corpos de prova forem moldados por injeção, haja visto que a compactação neste caso é bem maior.



**Figura 30-**Influência da incorporação do PP KM 6100 no alongamento na ruptura do reciclado urbano.



**Figura 31-**Influência da incorporação do PP KM 6100 no módulo de elasticidade do reciclado urbano.

## 6. CONCLUSÕES

O desempenho do reciclado urbano à base de poliolefinas foi avaliado através das suas propriedades mecânicas quando submetido à extrusões sucessivas e à incorporação de estabilizantes e agentes compatibilizantes. Os resultados obtidos levaram as seguintes conclusões:

- o reciclado urbano é composto por uma mistura de poliolefinas (PE's e PP), sendo o polietileno o componente majoritário;

- o decréscimo das propriedades mecânicas em função de extrusões sucessivas era esperado já que a degradação dos polímeros leva a um empobrecimento destas propriedades. Quando o material foi submetido a duas extrusões observou-se um aumento das propriedades que foi atribuído a uma melhor homogeneização dos componentes presentes na mistura, o que corrobora os resultados obtidos por LA MANTIA [87] em estudo correlato;

- a adição de 0,2% do estabilizante térmico (Recyclostab 411), foi eficiente para que a resistência à tração fosse mantida em bons níveis até a oitava extrusão. O alongamento na ruptura e módulo de elasticidade exibem comportamento irregular, que pode ser atribuído à microheterogeneidades existentes nos corpos de prova analisados;

- todas as propriedades mecânicas analisadas permaneceram praticamente inalteradas quando da adição de 0,6% do estabilizante à luz (Recyclostab 811);

- o reciclado urbano/industrial não atuou de forma eficiente, pois adições de até 40% deste agente praticamente não alterou a resistência à tração do composto;

- a adição de dois tipos de PEAD não provocou alteração significativa nas propriedades mecânicas dos compostos, indicando que estes não atuaram como agentes compatibilizantes eficientes;

- a adição de polipropileno ao reciclado urbano é ainda mais ineficaz do que a adição de polietilenos, e isto pode ser atribuído à maior incompatibilidade do sistema polietileno/polipropileno em relação ao sistema composto predominantemente por polietilenos.

Com base nos resultados obtidos fica evidenciado que o material reciclado à base de poliolefinas, composto de resíduos plásticos urbanos oriundos da região Nordeste, pode ser utilizado na fabricação de artefatos para uso doméstico (baldes, bacias), embalagens (recipientes para produtos de higiene e limpeza), construção civil (conduítes, tubos flexíveis e rígidos) e uma série de outros setores, quando formulado adequadamente.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Avaliar a estabilidade termo-oxidativa do reciclado urbano quando submetido a extrusões sucessivas em extrusora industrial.

- Avaliar a influência do estabilizante à luz na resistência às intempéries do reciclado urbano.

- Avaliar o efeito de diferentes teores do estabilizante à luz nas propriedades mecânicas, a longo prazo, do reciclado urbano.

- Estudar o efeito da incorporação de plastificantes, em tipo e teores variados, no desempenho do reciclado urbano.

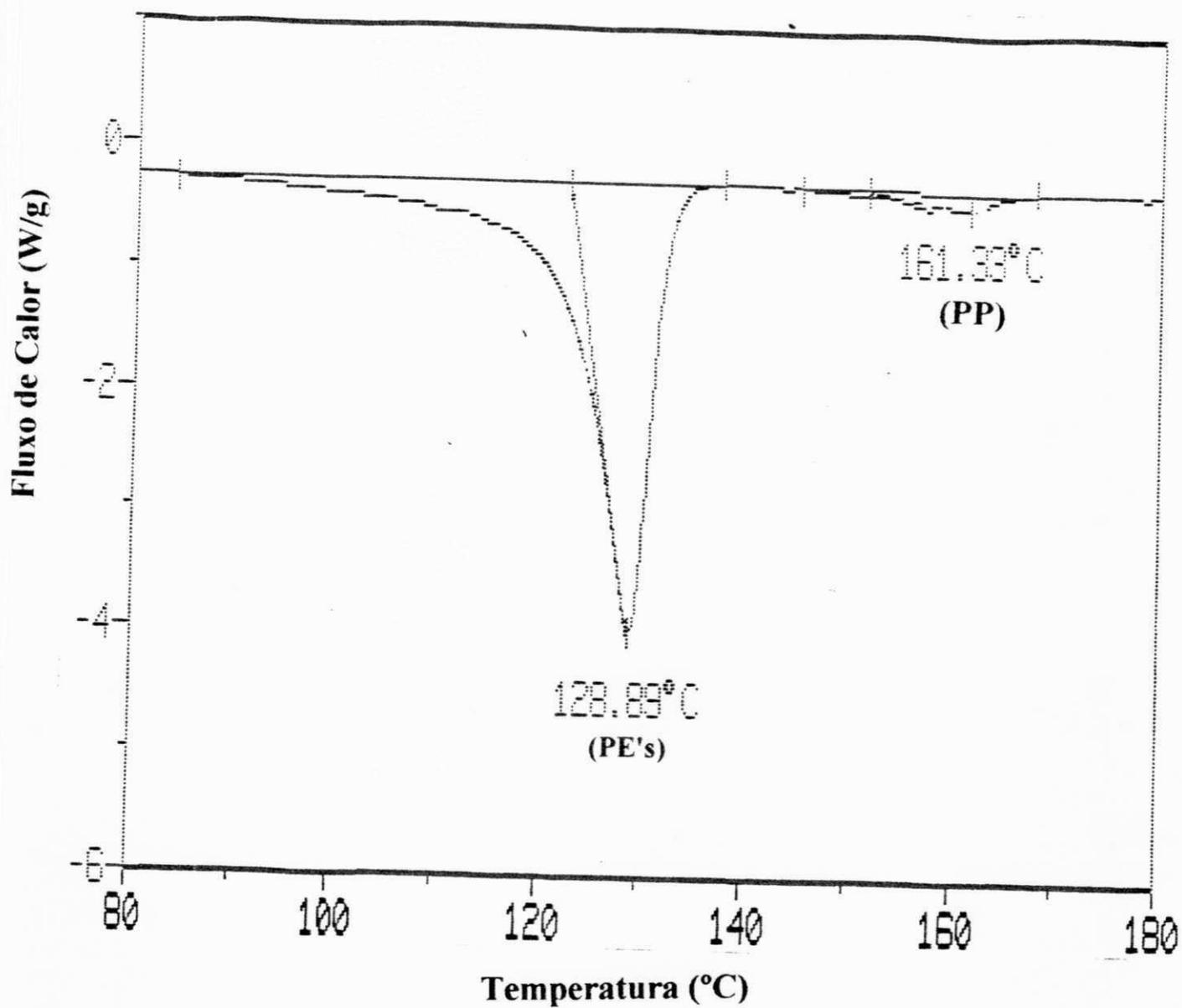
- Verificar a influência de lubrificantes no comportamento reológico do reciclado urbano.

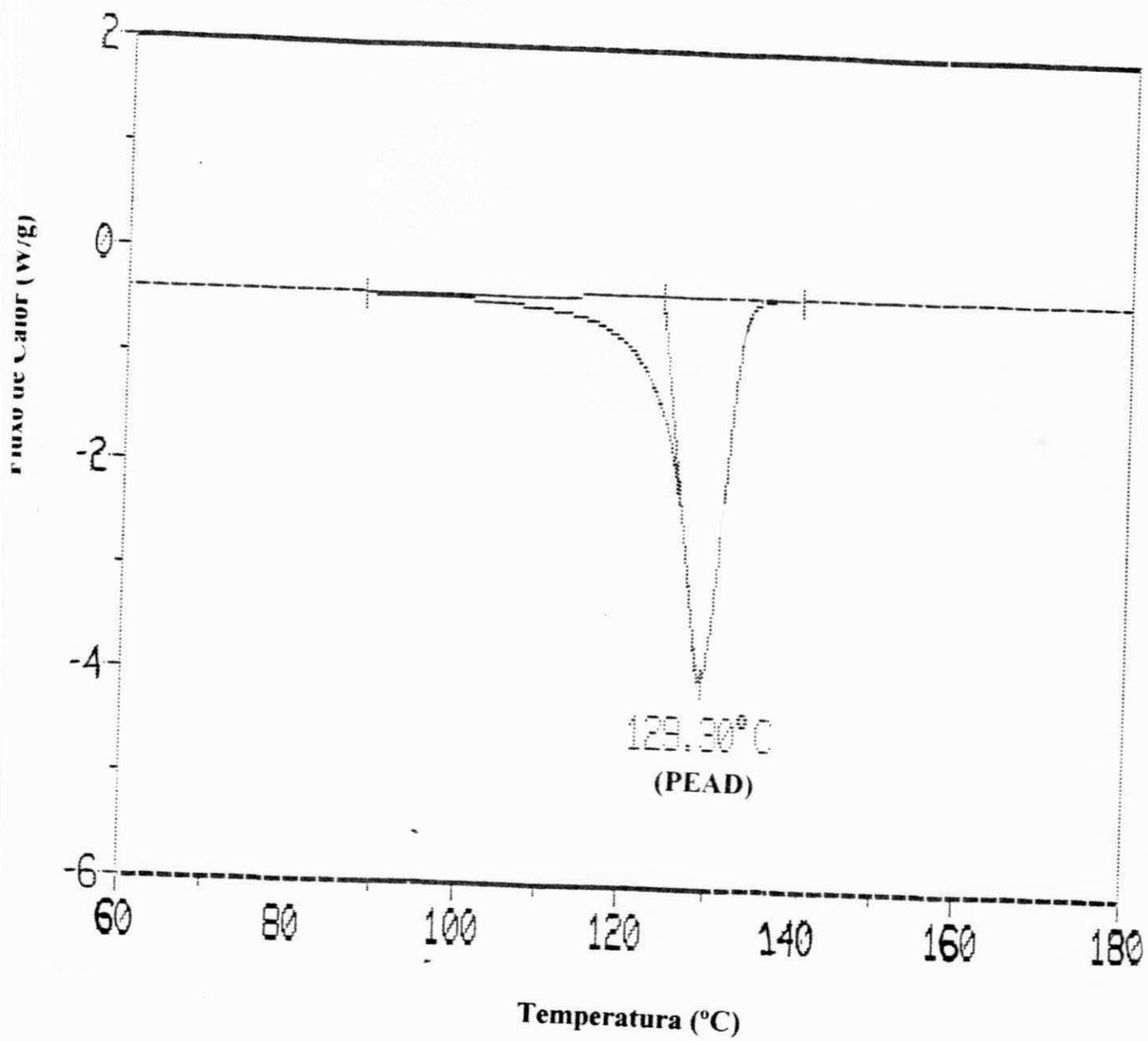
- Fazer um estudo das propriedades do reciclado urbano, moldado por injeção.

- Determinar a resistência à tração no escoamento para o reciclado urbano, visto que esta propriedade é muito mais significativa, quanto ao desempenho em serviço, que a resistência à tração na ruptura.

- Fazer um estudo da viabilidade técnica e econômica da utilização do poli(etileno tereftalato) (PET) proveniente dos resíduos urbanos.

## ANEXO 2 - Curva de DSC do reciclado urbano.



**ANEXO 3 - Curva de DSC do reciclado urbano/industrial.**

**ANEXO 4-Tabela dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após submetido a oito ciclos de extrusão.**

**Tabela 5**  
**Influência das condições de processamento do reciclado urbano**

CICLOS DE EXTRUSÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
0	19,996	4,515	0,840
1	20,975	3,630	0,889
2	21,344	4,145	0,745
3	19,511	5,530	0,841
5	18,260	8,200	0,373
8	18,340	8,540	0,143

**ANEXO 5-Tabelas dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação dos aditivos.**

**Tabela 6**  
**Influência da incorporação de 0,2% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

CICLOS DE EXTRUSÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
1	20,103	7,620	0,635
2	20,328	3,194	0,816
3	20,040	3,240	0,789
5	19,210	10,000	0,424
8	20,500	10,070	0,285

**Tabela 7**  
**Influência da incorporação de 0,3% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

CICLOS DE EXTRUSÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
1	19,359	3,983	0,778
2	18,33	2,413	0,802
3	19,525	3,536	0,848

**Tabela 8**  
**Influência da incorporação de 0,4% do Recyclostab 411 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

CICLOS DE EXTRUSÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
1	19,013	3,870	0,904
2	20,691	3,485	0,896
3	19,776	3,074	0,853

**Tabela 9**  
**Influência da incorporação de 0,6% do Recyclostab 811 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

CICLOS DE EXTRUSÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
1	19,632	3,715	0,906
2	19,607	3,274	0,844
3	19,306	4,225	0,613

**ANEXO 6-Tabela dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação do reciclado urbano/industrial.**

**Tabela 10**  
**Influência da incorporação do reciclado urbano/industrial nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

TEOR DO REICLADO DE PEAD (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
0	20,975	4,515	0,840
10	20,373	7,460	0,528
20	20,452	6,900	0,590
30	20,388	8,390	0,507
40	20,940	7,430	0,530
50	23,340	8,420	0,541
100	26,566	47,777	0,695

**ANEXO 7-Tabelas dos resultados de caracterização mecânica do reciclado urbano após a incorporação dos polímeros virgens.**

**Tabela 11**  
**Influência da incorporação do PEAD JV 060 U nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

TEOR DO PEAD JV 060 U (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
0	20,975	4,515	0,840
2	19,910	10,220	0,473
4	20,400	13,420	0,461
6	20,380	11,475	0,438
8	20,490	11,040	0,492
10	19,610	10,720	0,464
15	19,250	9,600	0,468
20	19,800	8,805	0,482
100	23,975	123,20	0,558

**Tabela 12**  
**Influência da incorporação do PEAD ET 010 M nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

TEOR DO PEAD ET 010 M (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPA)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPA)
0	20,975	4,515	0,840
10	19,650	11,487	0,462
20	20,750	12,240	0,497
30	20,990	27,040	0,521
40	21,260	29,600	0,532
50	22,650	37,200	0,545
100	24,620	116,260	0,572

**Tabela 13**  
**Influência da incorporação do PP KM 6100 nas propriedades mecânicas do reciclado urbano**

TEOR DO PP KM 6100 (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPa)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)
0	20,975	4,515	0,840
2	16,480	5,380	0,468
4	16,180	4,880	0,472
6	14,270	3,860	0,473
8	17,030	5,930	0,451
10	19,080	4,860	0,619
15	18,290	6,300	0,475
20	20,080	4,710	0,656
30	20,020	5,220	0,519
40	21,060	5,375	0,521
50	21,510	6,130	0,650
100	33,930	25,900	0,844

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01-MANO, E. B; BONELLI, C. M. C; PACHECO, E. B. A. V; Recuperação secundária de plásticos provenientes do lixo urbano do município do Rio de Janeiro. In: CONG. BRAS. DE POL., I, 1991, São Paulo, *Anais do I Cong. Bras. de Pol.*, São Paulo, p.63-66.
- 02-PACHECO, E. B. A. V; *Recuperação terciária de resíduos poliméricos para despoluição ambiental.*, UFRJ/IMA, 1990. (Seminário de Mestrado).
- 03-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RECICLAGEM (PLASTIVIDA). O ciclo de vida do plástico. Manual técnico, 1995.
- 04-ERICKSON, D; Can plastics be burned safely? *Plastics World*, v.47, n.9, p.39-43, 1989.
- 05-MILGRON, J; *Polim. Plast. Tech. Engineer*, v.18, n. 2, p.167-178, 1982.
- 06-NADA se perde, muito se cria e tudo se transforma. *Plásticos em Revista*, n.363, p.8-9, 1994.
- 07-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). O papel da prefeitura. Caderno de Reciclagem, n.2, 1993.
- 08-BERNARDO, C. A. V; Reciclagem de termoplásticos: previsão de propriedades de misturas de polímeros virgens e regranulados. *Tecnometal*, v.70, n.13, p.1-22, 1990.
- 09-GONÇALVES, E. E. O & BRITO, M. O. C; Reciclagem - novos rumos para o refugo plástico. In: CONG. BRAS. DE POL., I, 1990, São Paulo, *Anais do I Cong. Bras. de Pol.*, São Paulo, p.60-62.
- 10-BILWATSCH, D. Métodos prácticos para la caracterización de materiales - garantia de calidad en los plásticos reciclados. *Plásticos Universales*, n.16, julho-agosto, 1992.
- 11-MANO, E. B; Qual seria a alternativa ? *Informativo - CEMPRE*, nº. 15, julho, 1994.
- 12-HALL, A; Meeting the waste crisis. *Modern Plastics International*, v.1, nº. 10, p.58-60, 1971.

- 13-SCRASE, T. One firm's waste is another raw material. *Europlastics*, v.45, n 5, p.82-84, 1972.
- 14-EL reciclado como fuente rentable de materias-primas. *Revista de Plásticos Modernos*, XXVII, n.237, p.386-390, 1972.
- 15-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo técnico, n.18, outubro, 1994.
- 16-PLASTIC waste and the environment. *Plastic & Polymer*, v.39, n.141, p.164, 1971.
- 17-MACBRIDE, R. R; Ecology: if it's a problem in 73, what will it be when sales get big ? *Modern Plastics International*, v.3, n.10, p.56-59, 1973.
- 18-NAKAME, K. The story of the management of municipal solid waste and plastic waste in Japan. In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION-RECYCLE 1991, Davos, *Anais do Recycle'91*, Switzerland, p.V/5.1 - V/5.12.
- 19-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RECICLAGEM (PLASTIVIDA). Plástico-um aliado do zelador. Informativo Técnico, 1993.
- 20-DE SINO, M. Embalagens adotam tecnologia de ponta. *Revista Plástico Moderno*, n.221, p.6-12, 1992.
- 21-NIR, M. M; Implications of post-consumer plastic waste - part one. *Plastics Engineer*, XLVI, n.9, p.29-53, 1990.
- 22-EHRIG, R. J; *Plastic recycling - products and process*. Hanser Publishers, New York, 1992.
- 23-MANO, E. B; *Recuperação de refugos de plásticos e borrachas*, UFRJ/IMA, 1984. (Parecer Técnico).
- 24-LEIDNER, J. Plastics waste recovery of economic value. *Polymer Preprints*, v.24, nº. 2, p. 425-426, 1983.
- 25-CASTELLANOS, O. L; Reciclado de los materiales Plásticos. *Revista de Plásticos Modernos*, n. 317, p.527-536, 1982.
- 26-CDI discute recuperação de resíduos. *Revista Plástico Moderno*, n.130 , p.28-31, 1983.

- 27-ALTER, H, Disposal and reuse of plastics. *Enciclop. of Polymers Science and Engineer*, v.5, p.103-128, 1986.
- 28-SIMANTOS NETTO, J; O uso do plástico e a preservação do meio ambiente. *Projeto Reciclagem I*, p.29-34, 1990.
- 29-MANO, E. B; OLIVEIRA, C. M. F; PACHECO, E. B. A. V; Recuperação de plásticos do lixo urbano. *Jornal de Plásticos*, Rio de Janeiro, Abril, 1991. n<sup>os</sup> .794-795.
- 30-BONELLI, C. M. C; *Recuperação secundária de plásticos provenientes de resíduos sólidos urbanos do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, UFRJ, 1993. 199p.* Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
- 31-FOSTER, R. H; Multilayer plastics recycling: myth or reality? In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION, RECYCLE-1991, Davos, *Anais do Recycle'91*, Switzerland, p.7/1-7/15.
- 32-FAIRBANKS, M; Plástico reciclado quer sair da clandestinidade. *Revista Plástico Moderno*, n.220, p.23-30, 1992.
- 33-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Relatório de Atividades, 1992-93.
- 34-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Não jogue seu futuro fora - recicle. *Revista*, 1994.
- 35-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Coleta seletiva nas escolas. *Caderno de Reciclagem*, n.3, 1993.
- 36-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Uma cooperativa de catadores. *Informativo técnico*, n.5, Maio, 1993.
- 37-FERRARO JÚNIOR, D; Reciclagem transforma problema em solução. *Revista Plástico Moderno*, n.208, p.20-23, 1990.
- 38-WOGROLY, E; Plastics recycling. *Advances in Materials Technology: Monitor*, v.18, p.1-50, 1990.
- 39-SUPER, M. S; ENICK, R. M & BECKMAN; E. I; Separation of thermoplastics by density using near and supercritical fluids as a precursor to recycling. *Polymer Preprints*, v.32, n.2, p.133-134, 1991.

- 40-BRIOCHI, S; *Identificação de plásticos.*, 1986. (Apostila).
- 41-PADULA, M.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ARDITO, E. F. G.; GARCIA, E. H. C.; OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V. *Embalagens plásticas - controle de qualidade.* Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas, 1989.
- 42-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo técnico, n.21, Fevereiro, 1995.
- 43-MANO, E. B; *Polimeros como materiais de engenharia*, Editora Edgar Blucher LTDA, São Paulo, 1991.
- 44-JAPAN Faces up to the solid waste problem. *Modern Plastic International*, v.45, n.5, p.18-21, 1972.
- 45-BONELLI, C. M. C; PACHECO, E. B A V; MARTINEZ, M. S; & MANO, E. B; Fracionamento por densidade de poliolefinas contidas no lixo plástico urbano para fins de reciclagem. In: CONG. BRAS. DE QUÍMICA, XXXI, JORNADA BRASILEIRA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM QUÍMICA, IV, 1991, UFPE, *Anais do I Cong. Bras. de Química*, Recife, p. 348.
- 46-MACZKO, J; Recycling: an alternative to landfills for mixed plastic waste. *Plastics Engineer*, XLVI, n.4, p. 51-53, 1990.
- 47-PENTECOST, M; Extruding commingled polyolefins, styrenics, vinyls, PET's, PA's, cellulose and non-polymers in varying mix ratios. In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION-RECYCLE 1991, Davos, *Anais do Recycle'91*, Switzerland, p.F/4.1-F/4.9.
- 48-FERGUSSON, W. C; Recovery of resources from plastics industrial waste. *Chemistry and Industry*, n.36, p.725-729, 1976.
- 49-MORROW, D. R; AMINI, M. A; ADAMS, J. C; MERRIAN, C. N; Overview of plastics recycling. *Converting & Packaging*, p.138-143, 1987.
- 50-YACHICO, S.; SASAKI, M.; INOUE, K.; TANAKA, S.; HONDA, Y.; FUKUYO, E.; YANAGI, K. Studies on polymer stabilizers: Part VI-relationship between performance and molecular conformation. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.39, 329-343, 1993.
- 51-MC MURRER, M; Assessing a polymer's recyclability. *Plastics Comp. Supp.*, v.13, n.6, p.14-15, 1990.

- 52-GACHTER, R.; MULLER (Editors). *Plastics additives handbook*. Hanser Publishers, Munich, 1985.
- 53-RAMOS, S. M. L. S. *Efeito da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldado por injeção*. Campina Grande, UFPB, 1994, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, 1994.
- 54-PRÍNCIPIOS de estabilização térmica e à luz UV de materiais poliméricos. Ciba-Geigy Química S/A - Divisão de Aditivos, São Paulo, 1991. (Apóstila).
- 55-CASTELLANOS, O. L; Recuperacion de plásticos. *Revista de Plásticos Modernos*, n.340, p.665-673, 1984.
- 56-SCHODENBUG, G. E. *A study of the ultra-violet embrittlement of polypropylene polymer*. Drukkdlectief Luna Negre bv, 1988.
- 57-SCHALLES, H; Reciclaje de materiales termoplásticos técnicos. *Plásticos Universales*, v.16, n.4, p.49-54, 1992.
- 58-PACHECO, E. B. A. V; *Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de misturas binárias de poliolefinas visando a qualidade de plásticos recuperados*. Rio de Janeiro, UFRJ, 1993. 196p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
- 59-SADRMOHAGHEGH, C; SCOTT, G; The effect of reprocessing on polymer - I: low density polyethylene. *Eur. Polym. Journal*, n.16, p.1037-1042, 1980.
- 60-AKAY, G.; TINGER, T.; ERGOZ, H. E., *Eur. Polym. Journal.*, n.16, p.601-605, 1980.
- 61-YACHICO, S.; IDA, K.; SASAKI, M.; INOUE, K.; & TANAKA, S. Studies on polymer stabilizers: Part V-influences of structural factors on oxidative discoloration and thermal stability of polymers. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.39, 317-328, 1993.
- 62-SCHNABEL, W. *Polymer degradation*. Carl Hanser, Munich, 1981.
- 63-MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, G. G.; MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Jonh Wiley & Sons, v.4, 630-696, 1986.

- 64-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Ficha técnica, n.3, 1994.
- 65-BRANDRUP, J.; Prerequisites for successful recycling of polymer waste. *Makromol. Chem./Makromol. Symp.*, v.57, 57-74, 1992.
- 66-BUNYAN, R. J.; Marketing products from post consumer plastic waste. In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION-RECYCLE 1990, Davos, *Anais do Recycle'90*, Switzerland, p.417-424.
- 67-SHENIAN, P.; Radlite: a new technology for commingled plastics. *Makromol. Chem./Makromol. Symp.*, nº.57, 219-225, 1992.
- 68-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo técnico, nº.14, Junho, 1994.
- 69-KLEMCHUCK, P. P; Perspectives on the estabilization of recycled plastics. *Polymer Preprints*, v.32, n.2, p. 123-124, 1991.
- 70-LA MANTIA, F. P.; CURTO, D. Recycling of degraded polyethylene: blends with nylon 6. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.36, 131-135, 1992.
- 71-REBELTZ, K. S.; BANKO, A. S.; NESBIT, S. M.; CRAFT, A. P. Thermomechanical properties of unsaturated polyester resin based on recycled poly (ethylene tereftalate). *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.56, 757-760, 1995.
- 72-TERMOFIXO já é Reciclável. *Revista Plástico Moderno*, nº.222 , p.13-14, 1992.
- 73-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA RECICLAGEM DE MATERIAIS PLÁSTICOS (PLASTIVIDA). Informativo técnico, Rio de Janeiro, 1992.
- 74-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo técnico, n.22, Abril, 1995.
- 75-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo técnico, n.20, Dezembro, 1994.
- 76-COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Ficha técnica, n.7, 1994.
- 77-SADROMOHAGHEGH, G.; SCOTT, C.; SETUDEH, E. Recycling of mixed plastics. *Polym. Plast. Technol.*, v.24 (2&3), 149-185, 1985.

- 78-VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P. Recycling of polymer waste: Part II - stress degraded polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.20, 63-73, 1988.
- 79-LA MANTIA, F. P.; CITTÁ, V.; VALENZA, A. Influence of low extents of degradation on the processing of high density polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.23, 109-119, 1989.
- 80-CURTO, D.; VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P. Blends of nylon 6 with a polypropylene functionalized by photooxidation. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.39, 865-873, 1990.
- 81-DIETZ, S. The use and market economics of phosphite stabilizers in post consumer recycle. In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION, RECYCLE-1990, Davos, *Anais do Recycle'90*, Switzerland, p.283-293.
- 82-SALAS, M.; JOHNSON, M.; MALOT, R.; CHEN, S. A study on the effect of fillers and reinforcements on the properties of post consumer plastic waste profile. *Proceedings of SPE-Antec*, 1990, New York, p.1430-1432.
- 83-FELLAHI, S.; BOUKOBBAL, S.; M' HALA, M. *Proceedings of SPE-Antec*, 1991, v.37, P.2170-, apud VIVIER, T.; XANTHOS, M. Peroxide modification of a multicomponent polymer blend with potential application in recycling. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.54, 569-575, 1994.
- 84-PATTANAKUL, C.; SELKE, S.; LAI, C.; MILTZ, J. Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.43, 2147-2150, 1991.
- 85-RAM, A.; MEIR, T.; MILTZ, J. *Intern J. Polymeric Materials*, v.8, 323-, 1980 apud PATTANAKUL et al. Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.43, 2147-2150, 1991.
- 86-MILTZ, J.; NARKIS, M. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.20, 1627-, 1976 apud PATTANAKUL et al. Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles. *Journal of Appl. Polym. Sci.*, v.43, 2147-2150, 1991.
- 87-LA MANTIA, F. P. Recycling of heterogeneous plastics wastes: I - blends with low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.37, 145-148, 1992.
- 88-LA MANTIA, F. P. Recycling of heterogeneous plastics wastes: II - the role of modifier agents. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.42, 213-218, 1993.

- 89-MANO, E. B.; CARVALHO, G. A.; HEMAIS, C. A. Recuperação do poliestireno a partir de material plástico descartado. In: CONG. BRAS. ENG. E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 11º, 1994, Águas de São Pedro, Anais do 11º. Cong. Bras. de Eng. e Ciências dos Materiais, São Paulo, p.1169-1171.
- 90-WUNDERLICH, B. *Advanced thermal analysis laboratory* (ATHAE). Departamento de Química da Universidade de Tennessee - Estados Unidos, 1995.
- 91-SEVERINI, F.; GALLO, R.; IPSALE, S.; DEL FANTI, N. Environmental degradation of stabilized LDPE: - initial step. *Polym. Degrad. Stabil.*, v.14, 341-350, 1986.
- 92-COLLINS, E. A.; BARES, J.; BILLMEYER, F. W. *Experiments in polymer science*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- 93-BENACHOURS, D.; ACHACKI, F.; CHOULI, B. Impact-strength, hardness and tensile properties of low density polyethylene-polypropylene blends. *Proceedings of SPE-Antec*, 1990, New York, p.1222-1224.
- 94-HERBST, H.; HOFFMAN, K.; PFAENDNER, R.; SITEK, F. Property improvement of recycled plastics by restabilization. In: INTERNATIONAL FORUM AND EXPOSITION, RECYCLE/1993, Geneva, *Anais do Recycle'93*, Switzerland, p.332-345.
- 95-HENNING, F.; DRAKE, W. O.; SITEK, F. The role of processing stabilizers in recycling of polyolefins. In: CONG. BRAS. POL., II, 1993, São Paulo, *Anais do II Cong. Bras. de Pol.*, São Paulo, p.704-717.
- 96-MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, G. G.; MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. John Wiley & Sons, v.12, 398-461, 1988.
- 97-PAUL, D. R.; NEWMAN, S. *Polymer blends*. v.1, p.392, Academic Press, New York, 1978.
- 98-PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. Mechanical compatibilization of immiscible blends. *Polym. Eng. Sci.*, v.24, nº.8, 525-534, 1984.
- 99-FRANÇA, J. L; *Manual para normalização de publicações técnico-científicas*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1990. 168p.