

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EFEITO DE ADITIVOS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES
DE COMPOSIÇÕES DE POLIPROPILENO RECICLADO**

CLAUDIA GOMES DE FARIAS

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

1999

CGBC_DIS

CLAUDIA GOMES DE FARIAS

**EFEITO DE ADITIVOS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES
DE COMPOSIÇÕES DE POLIPROPILENO RECICLADO**

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

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

**Orientadora: Prof^ª Dr^ª Laura Hecker de
Carvalho**

DEMA/CCT/UFPB

**Co-orientadora: Prof^ª M.Sc. Suédina M^ª L. S.
Ramos**

DEMA/CCT/UFPB

Campina Grande - PB

1999



F224e

Farias, Cláudia Gomes de.

Efeito de aditivos de processo nas propriedades de composições de polipropileno reciclado / Cláudia Gomes de Farias. - Campina Grande, 1999.

92 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1999.

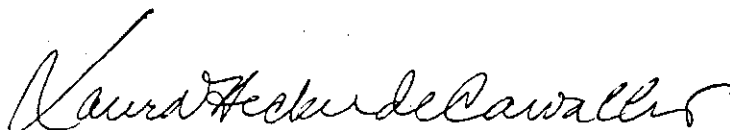
"Orientação : Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Profa. M.Sc. Suédina Maria L. S. Ramos".

Referências.

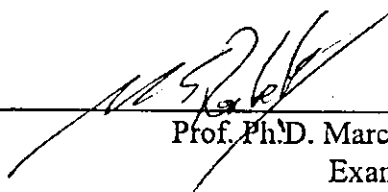
1. Polipropileno Reciclado - Composições. 2. Plásticos Reciclados. 3. Materiais Não-Metálicos - Tecnologia. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Ramos, Suédina Maria L. S. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 678.742.3(043)

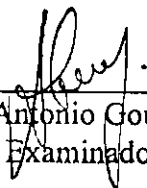
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 18/03/1999.



Profª Drª Laura Hecker de Carvalho
Orientadora



Prof. Ph.D. Marcelo Silveira Rabello
Examinador



Prof. Dr. Antonio Gouveia Souza
Examinador

Campina Grande - Paraíba

1999

DEDICATÓRIA

Aos meus pais M. Jovino e Maria José

Aos meus irmãos Luciano, Glauber e Bertoni

A Carlos Alberto.

AGRADECIMENTOS

A Deus que tem colocado no meu caminho toda a sabedoria, força, luz e o que há de melhor para mim;

A orientadora, Prof^ª Ph.D. Laura Hecker de Carvalho pelo constante apoio, apreço, sugestões e ensinamentos transmitidos, valiosos ao processo de crescimento deste trabalho;

A co-orientadora, Prof^ª M.Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos pela dedicação, acompanhamento das atividades do trabalho experimental, fornecimento de parte do material bibliográfico e dúvidas esclarecidas;

A Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do Prof^º Ph.D. Meiry Glauce F. Rodrigues pelo apoio e condições oferecidas para a realização desta dissertação e em especial ao Prof. Ph.D. Kleper B. França pela compreensão e presteza durante sua gestão bem como as Secretárias M^ª José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pela colaboração e gentil tratamento;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFPB/CCT) pela utilização dos equipamentos do seu laboratório e em particular ao funcionário Marcos Antônio Soares pela contribuição na etapa experimental;

Ao Prof. Ph.D. Marcelo Silveira Rabello pelos valiosos esclarecimentos, sugestões, críticas construtivas e transmissão proveitosa de informações;

A TRIFILAR Indústria e Comércio Ltda., S. G. do Amarante-RN pela concessão de parte do material plástico reciclado utilizado;

A CANDE - Campina Grande Indústria S.A., na pessoa do gerente industrial Arthur K. V. Mishina por facilitar acesso aos equipamentos de Resistência ao Impacto;

A CAPES pela bolsa de estudos concedida;

Aos professores, funcionários e alunos (Paulo, Carmem, Delba e Lily) do Curso de Pós-Graduação pela oportunidade de convivência e colaboração;

A Washington Franklin Pedreira da Silva (funcionário) pela colaboração irrestrita e incondicional.

A todas as pessoas que no decorrer deste trabalho, contribuíram direta ou indiretamente para a sua conclusão.

RESUMO

A crescente produção de plásticos industriais e a perda de embalagens plásticas/ têm se traduzido na crescente importância da reciclagem desses materiais. No entanto, a reciclagem desses sistemas é difícil, visto que a mistura de polímeros geralmente conduz a produtos incompatíveis e as propriedades poliméricas dependem do peso e distribuição do peso moleculares, da presença de impurezas, dos métodos de moldagem, das condições de processamento, bem como da degradação causada pelo uso.

O rendimento dos plásticos reciclados pode ser aperfeiçoado através de uma criteriosa seleção do material e dos métodos de separação, da escolha apropriada dos aditivos específicos e das condições de processamento.

Neste trabalho, levou-se em consideração o efeito de diferentes condições de mistura sobre o rendimento de quatro diferentes formulações baseadas no PP/CaCO₃ reciclado. Estas formulações diferiram entre si por intermédio da adição de cera de polietileno (PE), do óleo de soja epoxidado e de ambos os aditivos. As diferentes condições de mistura, foram obtidas através do uso de roscas com três contornos diferentes durante a extrusão.

Os resultados mostram que a adição da cera de PE não alteraram de modo significativo as propriedades mecânicas da formulação básica, ao passo que a adição do óleo de soja epoxidado, ou de ambos os aditivos, promoveram a diminuição na Resistência a Tração na Ruptura, Módulo de Elasticidade e Dureza; e um aumento na Resistência ao Impacto, Alongamento e Resistência à Flexão das formulações em estudo. Além disso, os variados contornos das roscas não conduziram à variações significativas nas propriedades

mecânicas. Porém, a energia de processamento foi bem mais baixa com a rosca 1 (denominada padrão).

Uma melhor equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a energia gasta no processamento, foi obtido com a formulação contendo ambos: cera de PE e óleo de soja epoxidado, extrusada com a rosca padrão.

ABSTRACT

The rising production of industrial plastics and of plastics packing waste has rendered plastics recycling increasingly important. Recycling of these systems, however, is difficult as polymer blending usually leads to incompatible products and polymer properties depend on molecular weight and molecular weight distribution, the presence of impurities, moulding methods and processing conditions as well as degradation caused by use.

The performance of recycled plastics can be enhanced by criterious material selection and separation methods, the proper choice of specific additives and processing conditions. In this work the effect of different mixing conditions on the performance of four different plastics formulations based on recycled PP/CaCO₃ was ascertained. These formulations differed among them selves by the addition of PE wax, apoxidated soyabean oil and a mixture of both of these additives. Different mixing conditions were obtained by the use of screws with three different profiles during extrusion.

Our results show that PE wax addition did not significantly alter the mechanical properties of the base formulation while addition of a epoxidated soyabean oil or of a mixture both, did lower tensile strenght at break, elastic modulus and hardness and increased impact strenght, elongation at break and flexural strenght of the formulations under study. Varying screw profiles did not lead to significant variations on mechanical properties, however, processing energy was much lower with screw ≠ 1 (standard screw). A better balance of mechanical property energy spent on processing was obtained of the formulation containing both: PE wax and epoxidated soyabean oil, extruded with the standard screw.

SUMÁRIO

	Páginas
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	5
2.1. Introdução.....	5
2.2. O Polipropileno na Indústria.....	5
2.3. A Reciclagem.....	7
2.4. Problemas na Reciclagem.....	10
2.4.1 A Degradação.....	11
2.4.2. Compatibilidade.....	15
2.4.3. Separação na Reciclagem Secundária.....	17
2.4.4. Problemas Decorrentes do Reprocessamento.....	22
2.5. Aditivos na Reciclagem Secundária.....	24
2.5.1. Efeito das Interações Interfaciais nos Compostos Aditivados.....	29
2.6. As Condições de Mistura.....	32
2.7. Extrusão.....	36
2.7.1. Componentes Básicos de uma Extrusora.....	36
2.7.2. A Rosca.....	39
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	43
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1. Introdução.....	50
4.2. Materiais.....	50
4.2.1. Matriz.....	50
4.2.2. Aditivos.....	52
4.3. Metodologia.....	53
4.3.1. Preparação das Formulações e das Amostras.....	53
4.3.2. Configuração das Roscas.....	56
4.3.3. Processabilidade.....	58
4.3.4. Caracterização Mecânica.....	58
4.3.5. Caracterização Térmica.....	59
4.3.6. Caracterização Termomecânica.....	60
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. Introdução.....	61
5.2. Processabilidade.....	61
5.3. Caracterização Térmica.....	62
5.4. Caracterização Mecânica.....	65
5.5. Caracterização Termomecânica.....	72
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	75
CAPÍTULO VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	77
CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXO 1.....	92

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela (1) - Principais Aplicações do Polipropileno.....	6
Tabela (2) - Propriedades Mecânicas dos Resíduos de PP.....	52
Tabela (3) - Composição da Amostra de Controle (PP).....	54
Tabela (4) - Formulação das Composições em Estudo.....	56
Tabela (5) - Características e Dimensões das Roscas.....	58
Tabela (6) - Torque Médio das Diferentes Composições em Cada Rosca.....	63
Tabela (7) - Valores da Temperatura de Amolecimento VICAT das composições.....	74

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura (1) - Transformações ocorridas nas macromoléculas durante processamento de polímeros.....	14
Figura (2) - Separação por densidade dos plásticos presentes no resíduo municipal.....	21
Figura (3) - O hidrogênio terciário do PP vulnerável ao ataque do oxigênio.....	29
Figura (4) - Representação esquemática da extrusora na rosca.....	38
Figura (5) - Apresentação esquemática de uma rosca típica.....	41
Figura (6) - Apresentação dos principais parâmetros que caracterizam uma rosca.....	41
Figura (7) - Representação dos parâmetros envolvidos no valor da razão de compressão de uma rosca típica.....	43
Figura (8) - Fluxograma de preparação e caracterização da mistura de Polipropileno com diferentes aditivos.....	55
Figura (9) - Configuração das 3 roscas utilizadas.....	57
Figura (10) - Comportamento na fusão da composição PP/CaCO ₃	64
Figura (11) - Comportamento na fusão da composição PP/CaCO ₃ /Plastificante.....	64
Figura (12) - Comportamento na fusão da composição PP/CaCO ₃ /Lubrificante.....	65
Figura (13) - Comportamento na fusão da composição PP/CaCO ₃ /Plastificante/Lubrificante.....	65
Figura (14) - Resistência à Tração na Ruptura das Composições em estudo.....	66

Figura (15)	-	Alongamento na Ruptura das Composições.....	68
Figura (16)	-	Módulo de Elasticidade das Composições.....	69
Figura (17)	-	Resistência à Flexão das composições.....	70
Figura (18)	-	Módulo de Flexão das composições.....	71
Figura (19)	-	Resistência ao Impacto das composições.....	72
Figura (20)	-	Dureza das composições.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- American Standard for Testing and Materials
UBM	- União Brasileira de Mineração
SPI	- Society of the Plastics Industry
D	- diâmetro
DSC	- Calorimetria Exploratório Diferencial
WD	- Massa molar
MWD	- Distribuição de massa molar
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PET	- Poli(etileno tereftalato)
HDPE (ou PEAD)	- Polietileno de alta densidade
LDPE (ou PEBD)	- Polietileno de baixa densidade
PVC	- Policloreto de vinila
PMMA	- Poli (metilmetacrilato)
PTFE	- Poli (tetrafluoretileno)
PA	- Poliamidas
UV	- Ultravioleta
T	- Temperatura
T _m	- Temperatura de fusão
T _c	- Temperatura de cristalização
ρ	- densidade
FTIR	- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	- Análise Termogravimétrica
STA	- Análise Térmica Simultâneo

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O plástico conquistou espaço de grande importância na atualidade graças às propriedades de leveza, razoável resistência mecânica e mobilidade à baixa temperatura, aliadas ao baixo preço. No entanto, a maior parte dos plásticos é utilizado uma única vez e por ter pouca degradabilidade e baixa densidade, ocupam vastos espaços no ambiente por um longo tempo. A reciclagem de plásticos é uma das maneiras de tornar a sua longa vida uma característica útil para as empresas, tanto no aspecto econômico e saudável para a sociedade, quanto ao aspecto ambiental do lixo.

Aproximadamente 70% de todo o plástico produzido é constituído de poliolefinas, principalmente de polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE), os quais encontram ampla utilização no setor de embalagens (SCHWARZ - 1992).

A reciclagem mecânica é o mais tradicional processo de reaproveitamento de plásticos, onde o resíduo é novamente convertido em grânulos. Os processos químico e energético não são muito utilizados, devido o alto custo de instalação (Revista Polímeros - 1992).

A vasta aplicabilidade dos plásticos, aumentou seu consumo de forma alarmante e tornou sua reutilização bastante rentável, acentuando sua importância, também no campo econômico. Isto pode ser comprovado através dos estudos feitos por MANO e colaboradores (1991) no qual verificaram a possibilidade de recuperação de 90% dos plásticos descartados pelas cadeias de lanchonete.

Apesar do material reciclado, devido à considerações toxicológicas, possível contaminação e problemas de legislação, não poder ser utilizado em embalagens alimentícias, produtos como: lonas pretas para agricultura, sacos de lixo, coberturas de piso, vasos de flores, tubos de pouca exigência tecnológica, cones de tráfego, madeira plástica, bancos de praça, lixeiras e assentos de bicicletas, são exemplos de artigos onde este material pode ser utilizado com sucesso.

A reciclagem crescerá à medida em que for obtida a qualidade uniforme dos reutilizáveis; houver diminuição nos custos de reaproveitamento; e for obtido o reconhecimento e compilação de recursos comercialmente atrativos de plásticos recuperados (ALLBEE - 1993).

No que se refere ao tipo de material a ser reciclado, o principal problema está na não-homogeneidade dos polímeros provenientes das resíduos urbanos. Os plásticos reaproveitados a partir de operações industriais (resíduos industriais) são mais limpos e homogêneos, tanto no tipo de resina quanto na forma de fragmento do que os plásticos pós-consumo (HEGBERG - 1992). Na realidade, diferentes tipos de polietileno (PEs), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET), nylon (NY), etc podem todos estar presentes nos resíduos plásticos urbanos e a incompatibilidade entre eles e seus diferentes pontos de fusão, dão origem a dificuldades no processamento e à segregação de fases do produto final que acaba apresentando propriedades mecânicas pobres (LA MANTIA et al - 1991, ALCANTARA - 1995).

Por outro lado, VALENZA et al (1987 - 1988 - 1990 - 1992) demonstraram que misturas de polímeros pós-consumo degradados e virgens, resultaram em materiais com boas propriedades mecânicas.

Numerosos estudos no campo da pesquisa de reciclagem de plásticos mostraram a possibilidade de processar misturas de resíduos plásticos urbanos e obter produtos resistentes e úteis, capazes de substituir os plásticos virgens em várias aplicações. (NOSKER et al - 1994).

A maioria dos programas de reciclagem enfoca a recuperação pós-consumo dos materiais de embalagem. Visando melhorar as propriedades mecânicas dessa mistura de resíduos, alguns trabalhos (KERSTING - 1995; HENNINGER, 1995) já reportaram a incorporação de aditivos com resultados positivos. HERBST et al (1992) mostraram que o uso de estabilizantes resultou na manutenção em um alto grau das propriedades físicas de plásticos pós-consumo. A Ciba Geigy conduziu testes sobre os efeitos de aditivos no melhoramento das propriedades dos polímeros reprocessados e verificou que o uso de um anti-oxidante resultou numa redução do índice de amarelamento de potes de yogurte de poliestireno reciclado durante o envelhecimento. Os testes demonstraram também, que o uso de alguns aditivos pode evitar (reduzir) a degradação ocorrida no processo de reciclagem (CEMPRE - 1995). Outra empresa citada por HERBST, a Rohm e Haas tem desenvolvido aditivos, os quais podem manter propriedades do tereftalato de polietileno (PET) reciclado a níveis do polímero virgem.

A reciclagem de resíduos plásticos aditivados é de grande importância comercial porque favorece a obtenção de plásticos com uma qualidade bastante próxima à de polímeros virgens ampliando, desta forma o campo de atuação dos materiais recuperados. Estes aditivos podem ser aplicados de acordo com a atuação a que se destina o produto final (McMURRER - 1990; CURRY - 1990). Porém, vale salientar que o grau de melhoramento das propriedades dos materiais reciclados, depende da escolha prudente do

aditivo, do tamanho e da forma da partícula, do seu teor (de sua concentração) e da sua interação matriz polimérica e aditivo (WANG & HUANG - 1996).

A otimização das propriedades dos materiais reciclados, aditivados ou não, é fortemente influenciada pela eficiência da mistura a qual é função (ou depende) das variáveis de processamento. Considerando que a massa molar (MW) e distribuição de massa molar (MWD) determinam as propriedades de fluxo e as propriedades de fusão, exige-se que polímeros tenham diferentes massas molares e MWD_s para diferentes aplicações. A modificação da MWD pode ocorrer através da cisão de cadeia durante o processamento do material, a qual pode alterar as suas propriedades finais (BARAKOS - 1996). Daí, ser também de grande importância conhecer (ou estudar) a relação entre processamento, estrutura e propriedades.

Os objetivos do presente trabalho são: a) avaliar o comportamento mecânico e a vazão de quatro formulações utilizando plásticos reciclados à base de PP; b) avaliar o desempenho destas formulações em função de três tipos distintos de rosca empregados no seu processamento; c) baseando-se nos resultados obtidos, indicar a formulação de melhor desempenho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Introdução

Este capítulo tem por objetivo descrever alguns conceitos e aspectos relativos à reciclagem de plásticos, bem como reprocessamento, características, propriedades, variáveis estruturais e de composição, processos de mistura, além de ressaltar os problemas, as dificuldades, e os efeitos da aditivação e das variáveis de processamento na reciclagem de materiais plásticos, principalmente das poliolefinas.

2.2. O Polipropileno na Indústria

Desde sua introdução comercial, em 1959, o polipropileno (PP) se tornou um dos materiais termoplásticos mais consumidos (SA DORMOHAGMEGH et al - 1985). A razão deste sucesso, se deve à sua versatilidade e permanência de suas propriedades físicas sob temperaturas que outros plásticos, também de alto consumo e baixo custo, as perdem.

As aplicações do polipropileno variam para cada tipo de processamento como pode ser observado na tabela I. Suas características o permitem transformar-se pelos três processos básicos: extrusão, injeção e sopro, os quais podem ser subdivididos de acordo com o que se pretende fabricar.

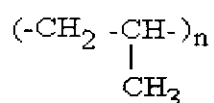
Tabela 1 - Principais aplicações do Polipropileno.

Processamento	Aplicações
. Filmes	. Embalagens
. Moldagem e Sopro	. Garrafas, componentes automotivos, potes, etc.
. Extrusão	. Tubos, recebimento de fios, chapas, folhas, tarugos, etc.
. Ráfia e Fibras	. Carpetes, sacarias, cordas, roupas industriais, geotêxteis, saquinhos de chá, vestuário, etc.
. Moldagem por Injeção	. Artigos domésticos, cartão de embalagem, móveis e engradados, etc.

Comparando o polipropileno com o polietileno (ambos pertencentes à classe de poliolefinicos) o primeiro é menos denso e mais rígido, duro e resistente à deformação que o segundo, além de manter sua estabilidade dimensional a temperaturas mais altas.

O polipropileno é extremamente resistente à água e à maioria dos produtos químicos orgânicos e inorgânicos; poucos são os líquidos (quentes ou ferventes), que o atacam. Este polímero não sofre nem mesmo fissuras causadas por tensão ambiente, exceto na presença de alguns ácidos oxidantes concentrados (MACHION - 1980).

Porém, como todo termoplástico, o polipropileno, de estrutura básica:



é susceptível à degradação por calor.

O radical metil presente nesta molécula é um ponto vulnerável à degradação térmica, que acelera-se na presença de oxigênio. Por conseguinte, o efeito do calor e da luz solar (intemperismo) resulta na degradação deste polímero causando, por exemplo, queda nas propriedades de tração e impacto e deterioração do acabamento superficial (FRANK - 1976).

O comportamento reológico é também um fator importante nos processos de transformação utilizados nas indústrias. O polipropileno, bem como as demais poliolefinas, possui comportamento “não newtoniano”, ou seja, uma alteração não linear da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento, e disto resulta uma alteração nas propriedades de fluxo do polímero (DEALY - 1982). Dois aspectos do comportamento reológico do polipropileno são importantes, segundo estudo realizado por DIRADDO (1994): a) este polímero apresenta ponto de fusão bem definido e nas temperaturas acima deste ponto, a

sua viscosidade é a mais baixa dos poliolefinicos; b) em temperaturas elevadas, taxas de cisalhamento altas e presença de oxigênio, as moléculas rompem-se e a viscosidade decresce significativamente. Conseqüentemente, a sua viscosidade diminui com o aumento do número de extrusões.

No que diz respeito a polímeros carregados, o comportamento reológico dos polímeros depende fortemente de um grande número de parâmetros: fração em volume, tamanho e forma das partículas, interações carga - carga e das interações carga - matriz. (BOUTAHAR - 1996).

A utilização de carga e outros tipos de aditivos é feita com o propósito de ampliar a aplicação do polipropileno o que pode ser comprovado em estudos feitos por Wang (1996) onde observou-se que a incorporação de carbonato de cálcio reduziu o custo do produto e melhorou a rigidez e propriedades térmicas do polipropileno.

Dada à sua excelente processabilidade, e outras características como, baixa densidade específica e baixo custo, o polipropileno PP tem sido extensamente utilizado em diversas áreas (Z. WANG - 1996).

Esta fantástica versatilidade colocou-o no caminho da reutilização que pode ser obtida através do processo de reciclagem, o qual será detalhado posteriormente.

2.3. A Reciclagem

A reutilização dos plásticos após seu tempo de vida útil, além de promover diminuição dos problemas de distribuição nos aterros, contribui para a redução dos custos do material bruto que corresponde de 75 a 80% do custo do produto final (MIRANDA - 1994).

A reciclagem de plásticos foi classificada por LEIDNER (1983), EHRIG (1992) e outros, em três formas: energética, química e mecânica.

a) Reciclagem Energética (ou quaternária)

Os refugos ou resíduos plásticos (termoplásticos ou termofixos) são utilizados para obtenção de energia através da sua incineração. É o tipo menos nobre de recuperação devido à emissão de gases e cinzas que causam a poluição da atmosfera (FRANKLIN et al - 1995).

b) Reciclagem Química (ou Terciária)

Tecnologia de produção de compostos químicos e combustível através de reações químicas de hidrólise, glicose e pirólise com o propósito de transformar os resíduos poliméricos em monômeros ou oligômeros. Os produtos obtidos, não são puros. Esta prática exige tratamento dispendioso, o que a torna inviável exceto para produtos de valor comercial elevado.

c) Reciclagem Mecânica (Primária/Secundária)

O resíduo industrial e pós-consumo é convertido em grânulos que pode ser reutilizado na produção de artefatos, tais como: sacos de lixo, pisos, tubos, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, utensílios domésticos entre outras aplicações (EHRIG - 1992).

A reciclagem mecânica é classificada, de acordo com a procedência do material, em primária ou secundária. Os resíduos, na reciclagem primária, são as aparas, rebarbas, peças defeituosas ou fora de especificação, sobras de processamento, principalmente no início das operações de moldagem, denominadas de resíduos industriais. Este material, obtido diretamente do processo, não necessita de limpeza. É granulado e realimentado ao processo com o material virgem.

A reciclagem primária apresenta os seguintes problemas (CASTELLANOS - 1982): degradação do material devido a repetição do processo; contaminação do plástico

reprocessado; dificuldade de manipulação de resíduos com baixa densidade aparente (espumas, filmes, etc).

Os plásticos recuperados, ao serem processados à altas temperaturas, sofrem alterações que se refletem em sua estrutura tais como: redução (por cisão) ou aumento (por reticulação) do peso molecular; formação de ligações insaturadas; ciclização, etc. Estas alterações são acompanhadas por mudanças na viscosidade do fundido e nas propriedades físicas e mecânicas do material como variação de cor e diminuição da resistência química e mecânica.

EHRIG (1992) definiu a reciclagem secundária como a conversão de refugos, ou resíduos plásticos, provenientes de materiais pós-consumo, em novos produtos acabados. Estes resíduos necessitam de uma seleção e limpeza iniciais para depois seguirem o mesmo processo da reciclagem primária. Segundo MANO (1984) este material pode ser processado diretamente ou melhorado pela adição de matéria-prima e/ou aditivos pois mesmo antes do reprocessamento, já sofrem degradação por exposição ao intemperismo e agentes biológicos.

É importante frisar que os resíduos industriais (resultante das etapas de processamento) apresentam uma reciclagem menos dispendiosa. Já a resina pós-consumo requer um processo mais complexo de reutilização (KLAT - 1995). Além disso, os problemas encontrados na reciclagem primária se agravam na reciclagem secundária porque em geral, os polímeros encontrados nos resíduos urbanos são termodinamicamente incompatíveis e suas misturas apresentam propriedades mecânicas pouco satisfatórias (CASTELLANOS - 1982).

As etapas comumente envolvidas na reciclagem secundária são: coleta de material pós-consumo; separação ou seleção de materiais não semelhantes dos produtos

(rótulos, componentes metálicos, etc); lavagem com água e detergente; redução do tamanho por granulação ou outros meios; formulação/aditivção, composição (a fim de suprir propriedades deterioradas por já terem sido usados); extrusão e granulação (MIRANDA - 1994).

A seleção, segunda etapa da reciclagem secundária, deve ocorrer em duas fases, segundo WOGROLY (1990): subdivisão dos plásticos rígidos (formados de itens moldados por injeção, sopra, etc) e plásticos filmes (formados por sacos e envoltórios flexíveis; e numa segunda fase, subdivisão por tipo de resina a fim de minimizar os problemas de incompatibilidade entre estes materiais, fatores determinantes para a obtenção de materiais de qualidade.

Dentre os vários produtos recicláveis, MIRANDA (1994) verificou que a reciclagem de pára-choques pintados apresenta muitos desafios importantes à engenharia dos plásticos: segregação de materiais plásticos semelhantes; separação de plásticos não-selhantes antes da refundição e reutilização; planejamento de processos que tornem a reciclagem de plásticos com um mínimo de deterioração das propriedades e seleção de materiais e processos que reforcem as propriedades enfraquecidas.

Os fatores chaves para o sucesso dos materiais reciclados são a alta qualidade e o menor custo em relação as resinas virgens.

2.4. Problemas na Reciclagem

Vários trabalhos têm sido realizados para elucidar os efeitos da reciclagem de poliolefinas. DIRADDO (1994) verificou que as reações químicas - reações de degradação, resultantes do tratamento termomecânico nestes materiais prejudicam as suas propriedades. Estas reações podem ser iniciadas por uma combinação de calor com cisalhamento

(termomecânico) e/ou de calor com oxigênio (termo-oxidante). A degradação do polímero pode acarretar mecanismos dos quais resultam a queda do desempenho do produto.

Por conseguinte, fatores como contaminação, incompatibilidade, degradação e processos de mistura são os que mais influenciam as composições / misturas das poliolefinas recicladas.

2.4.1. A Degradação

A degradação plástica começa com a presença de pequenas quantidades de impurezas ou de grupos cromóforos no polímero, que absorvem a luz ultravioleta (UV) e iniciam o processo de degradação. O aparecimento de grupos cromóforos é consequência da presença de substâncias aromáticas ou que contenham ligações duplas conjugadas geradas a partir de monômero residual, resquícios de catalisador, ou da formação de grupos carbonila a partir de oxidação térmica durante o processamento. Estes contaminantes provêm de monômero residual ou dentre outras, de grupos carbonil resultante da oxidação térmica durante o processamento (SHANER - 1995). Por isso, a degradação da maioria dos termoplásticos pode ocorrer a cada vez que eles forem aquecidos e processados (MASON - 1994). Inibir ou pelo menos, retardar estas reações é o objetivo da estabilização térmica e ao ultravioleta.

Nem todos os polímeros são igualmente sensíveis à degradação oxidativa. Alguns como por exemplo, o poli(metilmetacrilato) (PMMA); poli(tetrafluoretileno) (PTFE), são razoavelmente estáveis, mantêm suas propriedades por anos quando sujeitos à intempéries e são usados sem estabilizantes. Outros, como o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o poliestireno (PS) e poliamidas (PA), têm baixa estabilidade e devem ser estabilizados para suportar as etapas de processamento e aumentar seu tempo de vida útil. No caso do PP, a presença de átomos de hidrogênio ligados a um carbono terciário, tem

tido apontado como a causa da baixa estabilidade deste polímero. (SCHODENBERG - 1988; BAUMHARDT NETO et al - 1993).

GOLDBERG e ZAIKOV (1996) estudaram as transformações químicas de polímeros durante o processamento. Estes autores, verificaram que a degradação na fusão é menos estudada que em soluções concentradas, principalmente devido a dificuldade de determinar seu mecanismo e cinética nas elevadas temperaturas em que as fusões ocorrem. Segundo estes autores, as degradações no estado fundido parecem não diferir muito daquelas que ocorrem em soluções concentradas pois, pode-se considerar que, durante o processamento (altas temperaturas), ocorrem simultaneamente degradações mecânicas e termoxidativas e os produtos destas reações são conhecidos. O mecanismo das transformações químicas durante o processamento é geralmente avaliado através da quantificação das mudanças nas propriedades poliméricas em função das condições experimentais adotadas. Tentativas de se correlacionar as condições de processamento com as modificações sofridas pelo material podem ser bastante difíceis. Por exemplo, a vazão em uma extrusora, apesar de ser um parâmetro "quimicamente inerte", influencia propriedades tais como: a) viscosidade, b) tempo de degradação, c) taxa de iniciação mecano-química de radicais e d) em alguns casos, temperatura como um resultado de auto-aquecimento.

MASON (1994) utilizando a técnica de Análise Térmica Simultânea Com FTIR que permite a análise simultânea de DSC e TGA com os gases produzidos sendo analisados por FTIR, determinou os níveis de degradação em muitos termoplásticos além de simultaneamente, detectar, identificar e quantificar a degradação bem como identificar a presença de pequenas quantidades de resinas contaminantes. O autor vem desenvolvendo protocolos que permitam a utilização desta técnica poderosa, na determinação de níveis de

degradação em materiais reciclados. Um exemplo de utilidade potencial desta técnica está em detectar a presença de PP em materiais à base de PE e vice-versa devido o fato de PP e PE (bastante utilizados em reciclagem) apresentarem densidades semelhantes dificultando a separação destes componentes por outro meio que não seja manual, tornando impossível não ocorrer contaminação por pequenas quantidades de um ou de outro em materiais reciclados (WEEKS et al - 1994).

A degradação leva à modificação da estrutura molecular que afeta ambos: a massa molar e a distribuição de massa molar do material. A cisão causa uma diminuição na massa molar média enquanto que a reticulação ocasiona um aumento. A cisão provoca um estreitamento da distribuição do massa molar (por cortar, seletivamente, as cadeias mais longas) enquanto que a reticulação ocasiona um alargamento desta propriedade. (DIRADDO - 1994).

A partir das reações de reticulação e cisão de cadeia começam a ocorrer mudanças na estrutura molecular que podem resultar em variações de fluxo durante o processamento e problemas durante o processo de moldagem.

O mecanismo de mudança de massa molar durante o processamento do polímero, foi provado e previamente verificado por GOLDBERG e ZAIKOV (1987) de acordo com a Figura (1) a seguir:

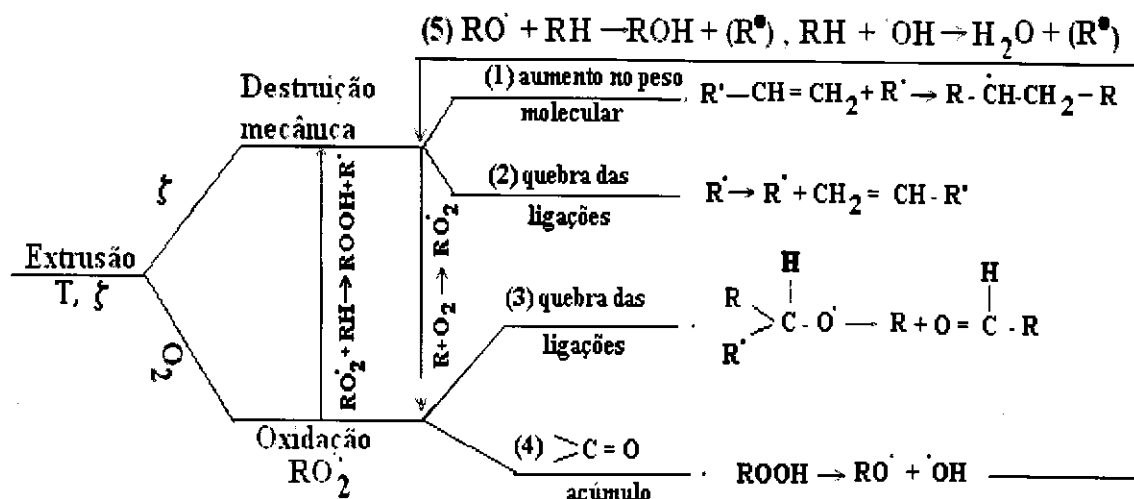


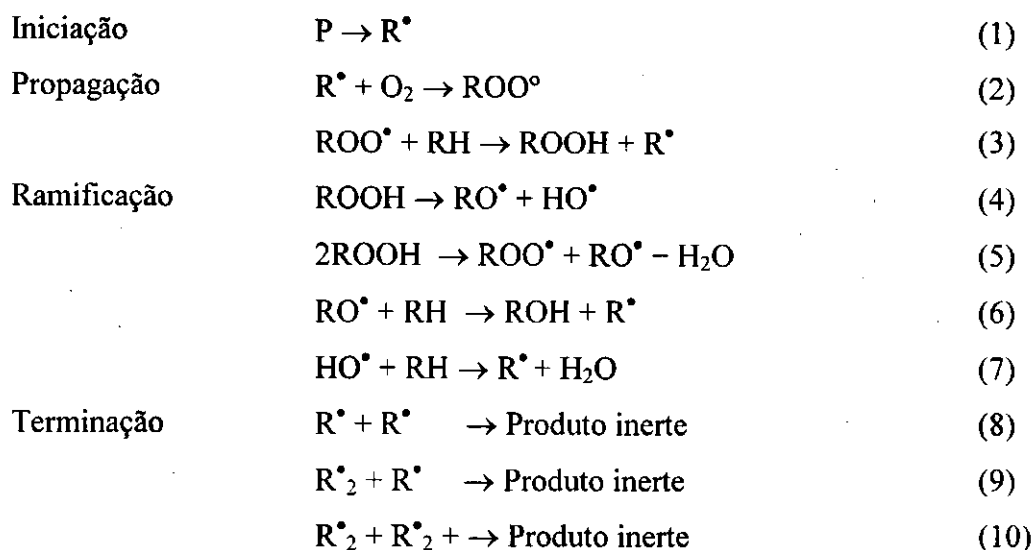
Figura (1) - Transformações ocorridas nas macromoléculas durante processamento de polímeros

A etapa de iniciação para esses dois tipos de degradação, envolve a formação de um radical livre devido à aplicação do calor ou de luz UV na cadeia polimérica, e este radical livre pode: combinar-se com outro para resultar no encadeamento; ou mesmo reagir com o oxigênio e numa etapa seguinte, com outras moléculas do polímero para formar hidroperóxidos. Estes últimos podem então, por duas rotas diferentes, sofrer também ou cisão de cadeia ou reticulação.

De acordo com a Figura (1) acima, são duas as razões de diminuição da massa molar a isomerização que leva à ruptura do radical alquila, RO^\bullet e a decomposição do radical alcoxi RO^\bullet . O aumento na massa molar é alcançado através da adição de um radical R^\bullet a uma ligação dupla ou por terminação e outro radical.

Ambos, a reticulação e a cisão de cadeia, ocorrem quando do processamento do polietileno (PE) prevalecendo um dos dois mecanismos, dependendo da temperatura, da disponibilidade de oxigênio e do tipo de polímero (linear ou ramificado). Já a cisão de cadeia é mais freqüente quando é processado o polipropileno. (EL'DAROV et al. - 1996).

BOLLANO & GEE (1946) conforme citado por RAMOS (1994) destacou este mecanismo que ocorre via radical livre seguindo as transformações químicas mostrada no esquema abaixo:



Esquema 1 - Oxidação por mecanismo em cadeia via radicais livres.

2.4.2 Compatibilidade

De acordo com HAGE (1989), a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da mesma estão de acordo com os valores desejados.

No que se refere à reciclagem de refugo de plásticos misturados, em geral a deterioração nas propriedades causada pela incompatibilidade dos componentes, é um dos principais problemas no reprocessamento deste refugo. Isto porque quase 85% do volume de consumo de plásticos do mundo resume-se em quatro tipos de termoplásticos: resinas polietileno (PE), cloreto polivinil (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) (CHANG-SIK HA, et al - 1996).

A incompatibilidade desses componentes, conduz à separação de fase e a baixas propriedades mecânicas. Para melhorar a compatibilidade de combinações imiscíveis, é possível incorporar compatibilizantes, tais como copolímeros de enxertia ou

em blocos, os quais aumentam a adesão interfacial entre os componentes - (SCHADLER et al - 1995).

Na combinação de PP com outros polímeros, por exemplo, a compatibilidade é um fator importante. A compatibilidade pode ser promovida pela adição de polímeros de baixa massa molar ou de substâncias que tenham similaridade ou interação química com os componentes da blenda. Se bem que a adição de PE ao PP possa tenacificá-lo, as propriedades de um copolímero PP/PE são superiores às da blenda. Pode-se também utilizar o copolímero para melhor compatibilizar a blenda. (WANG - 1996).

Muitas vezes os termos "compatibilidade e miscibilidade" são utilizados como sendo equivalentes. No entanto, a miscibilidade está mais relacionada à termodinâmica da mistura a qual conduz a um sistema com comportamento de fase única.

Por outro lado, como dito por RODRIGUEZ et al (1996), a compatibilização é vista como um processo de modificação das propriedades interfaciais de uma mistura imiscível de polímeros, estando mais relacionada com as mudanças de desempenho da mistura e resultando num sistema com boa adesão entre seus componentes e um ganho, ou intensificação das propriedades mecânicas, ou seja; levando a uma liga polimérica.

A melhoria nas propriedades de misturas plásticas por meio da funcionalização reativa e da compatibilização tem sido relatada por vários pesquisadores dentre eles XANTHOS (1992), NOSKER (1994), PATEL (1992). Estes autores também têm relatado melhorias nas propriedades de combinações poliolefinicas, especificamente de HDPE e PP, utilizando Kraton FG 191X, como compatibilizante.

Segundo ADEWOLE et al. (1994) em estudo baseado num sistema poliolefinico multifásico imiscível, a morfologia depende de fatores relacionados ao material, tais como: teor de cada componente, concentração do compatibilizante, processo

e grau de mistura, tensão superficial e propriedades viscoelásticas dos componentes. A influência da composição no grau de compatibilidade também foi descrita por ISHIDA (1988) e RODRIGUEZ (1996) e a variação do grau de compatibilidade, também foi associada à mudanças na morfologia destes sistemas de composição heterogênea.

Não há dúvida que as quantidades de refugo de misturas plásticas aumentam com a elevada utilização de combinações poliméricas nas indústrias e a reciclagem destes refugos misturados torna-se cada vez mais intensa. Por conseguinte, estudos acerca da aplicabilidade de compatibilizantes nas misturas de plásticos reciclados é uma preocupação real de vários estudiosos, dentre eles CHANG-SIK et al. (1996), que investigaram o uso de compatibilizantes em misturas de polímeros virgens.

2.4.3 Separação na Reciclagem Secundária

É tecnicamente difícil a obtenção de resinas relativamente puras a partir de plásticos misturados coletados para a reciclagem. Em virtude de sua natureza heterogênea e da quantidade de contaminantes presentes, a separação de plásticos pós-consumo é a mais difícil. Os plásticos desperdiçados a partir de operações industriais são mais limpos e mais homogêneos tanto no tipo de resina quanto na forma do fragmento do que os plásticos pós-consumo.

Além disso, as misturas de plásticos reciclados incluem produtos que podem ter o mesmo tipo de resina, mas que foram fabricados utilizando técnicas diferentes de produção.

Um outro problema ocasionado pela mistura de vários tipos de polímeros, ocorre quando de sua fusão onde formam-se morfologias distintas e também produtos de qualidade inferior devido aos diferentes pontos de fusão dos polímeros envolvidos.

A maioria dos programas de reciclagem de material plástico enfoca a reciclagem da recuperação pós-consumo dos itens de embalagens plásticas, e a contaminação é um dos problemas graves que surgem. Por exemplo, o polietileno de alta densidade (HDPE) e o polipropileno (PP) são os principais materiais utilizados na fabricação de garrafas (água, detergente, leite, etc) e de bicos ou fechamentos, respectivamente. Daí, um pode ir misturado à outro para o processador se as garrafas de PP, separadas manualmente nas estações de reciclagem, são confundidas com garrafas de HDPE. Assim os fragmentos de HDPE serão contaminados por, pelo menos, uma pequena quantidade de fragmentos de PP.

Infelizmente, esta forma de contaminação não é removida facilmente durante as operações de lavagem, visto que a densidade específica de ambos os materiais são inferiores à unidade. Além disso, em estudos realizados por HARRIS (1991), ficou demonstrado que pequenas quantidades de PP têm um efeito adverso sobre as propriedades mecânicas do HDPE reciclado. Este pesquisador verificou que as propriedades mecânicas do HDPE reciclado contaminado por PP não foram muito afetadas pela presença de PP em baixas concentrações, porém, em níveis mais altos, a rigidez do material foi reduzida.

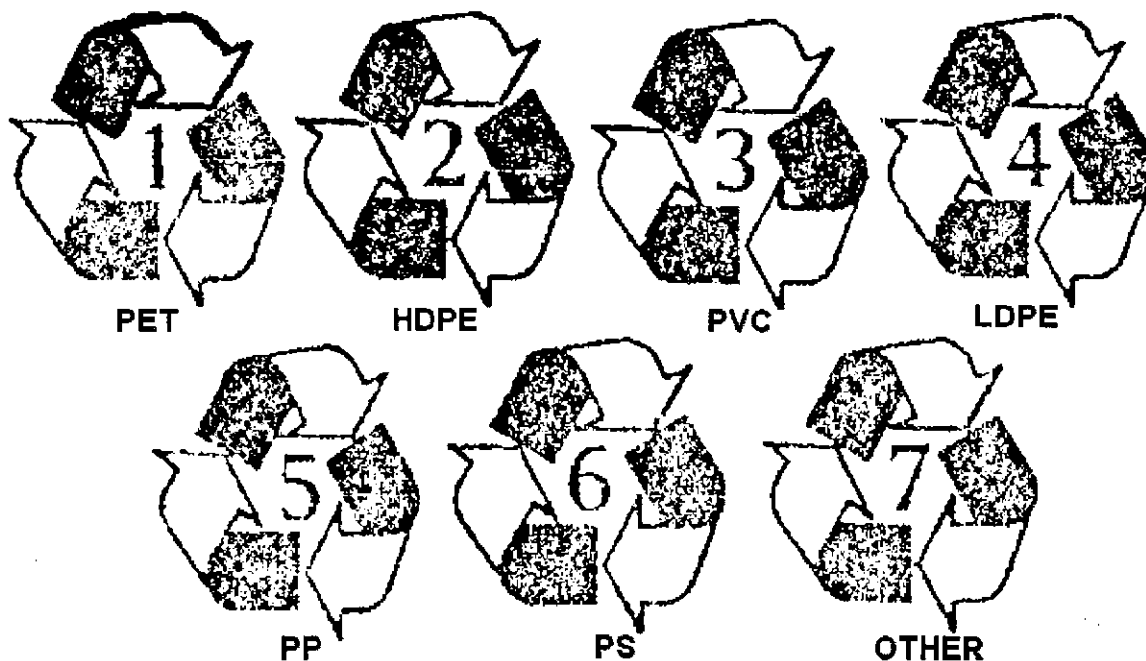
Teoricamente, a perda relatada nas propriedades do HDPE reciclado ocorre em virtude da incompatibilidade química/morfológica entre o HDPE e o PP (OLABISI - 1979).

Em estudo sobre o efeito da contaminação de PP sobre as garrafas de HDPE recicladas, moldadas a sopro, JOHNSON (1995) verificou alguns problemas causados quando o processo de seleção, fator predominante na economia de todo o processo de recuperação, não é feito com tanto rigor, dentre eles, a perda de rigidez, propriedades de impacto e processabilidade quando da presença de contaminantes.

O êxito dos programas de utilização de reciclado pós-consumo, depende fundamentalmente, da coleta seletiva na qual técnicas de separação que conduzem a materiais plásticos o mais homogêneo e menos contaminado possível, são aplicadas a fim de tomar este processo de recuperação viável.

A técnica de separação normalmente usada, subdivide os plásticos em duas classes básicas: plástico-rígido (composto por itens moldados por injeção, sopro, etc), e plástico-filme (sacos, bolsas plásticas e envoltórios flexíveis). Em seguida, os plásticos são selecionados por tipo de resina que, em se tratando de resíduos pós-consumo, aparecem em maior proporção: PEAD, PEBD, PP, PS (poliestireno), PVC (policloreto de vinila), PET (poli (etilenotereftalato)). Sendo estas incompatíveis entre si, é necessário maior rigor na separação.

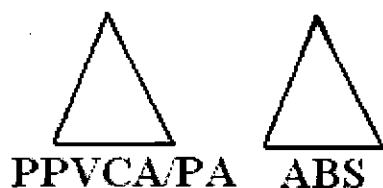
Nos dias atuais, esta separação é mais eficiente porque os materiais plásticos de mercado apresentam o chamado Sistema de Códigos Voluntário para Recipientes Plásticos desenvolvido pela SPI (Society of the Plastics Industry Inc), o qual identifica a resina a partir da qual o recipiente foi feito como mostrado abaixo:



Onde:

- 1 = PET - Poli(etileno tereftalado)
- 2 = HDPE - Polietileno de alta densidade
- 3 = V ou PVC - Poli(cloreto de vinila)
- 4 = LDPE - Polietileno de baixa densidade
- 5 = PP - Polipropileno
- 6 = PS - Poliestireno
- 7 = Outros materiais.

A ASTM (American Standard for Testing and Materials) lançou em 1991, outro sistema de codificação como padrão designado D-1971-91 (Padrão Prático para Marcação Genérica de Produtos Plásticos). Este sistema, segundo ALCÂNTARA (1995), assemelha-se ao anterior sendo, porém, mais abrangente: apresenta 92 tipos de resinas e 37 abreviações de blendas poliméricas comerciais, como mostrado no exemplo abaixo:



Estes símbolos padronizados nas embalagens, permitem que a seleção da matéria-prima reciclada ocorra com maior eficiência.

Para melhorar ainda mais a qualidade dos plásticos recicláveis, é feito o fracionamento por via seca e úmida. Por via úmida, a separação é feita pela diferença de densidade dos plásticos, segundo descrito por BONELLI, seguindo o esquema da Figura (2) a seguir. Posteriormente, estes fragmentos são secos por ar quente, e posteriormente, acrescentados os aditivos necessários:

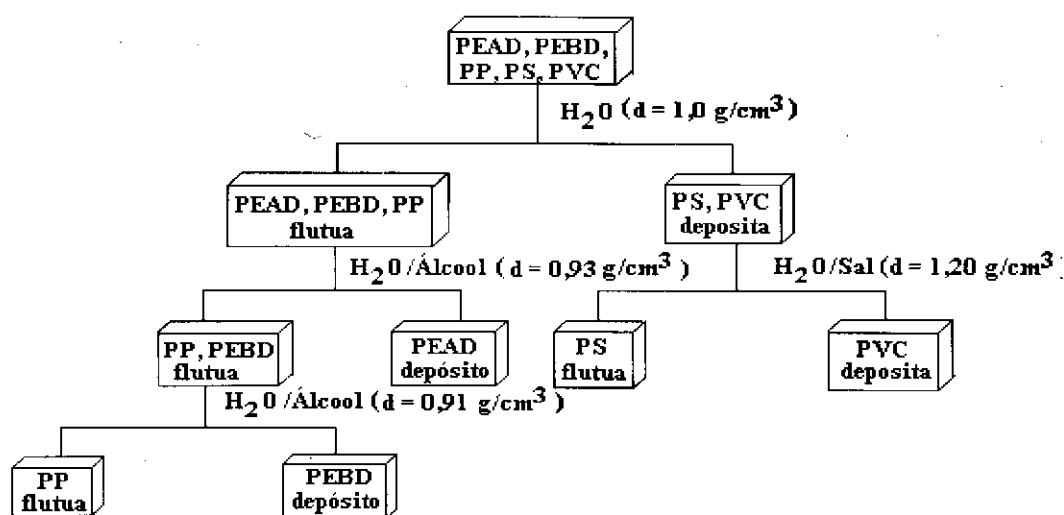


Figura (2) - Separação por densidade dos plásticos presentes no resíduo urbano.

Este método não é muito usado pois não permite uma total separação dos componentes de mistura que apresentam suas densidades alteradas quando acrescidos de aditivos como cargas, plastificantes e outros e por ser de operação onerosa.

Já o fracionamento via seca, que acentua importância no peso e tamanho das partículas, envolve menor custo de operação e é mais utilizado, embora as frações recuperadas permaneçam contaminadas com outros materiais (ALCÂNTARA - 1995).

As etapas seguintes, consistem na homogeneização e extrusão e, por fim, obtenção dos plásticos recuperados.

Não obstante, os esforços direcionados à separação e lavagem, a extrusão e métodos de otimização das propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas também são etapas que contribuem para que os produtos atendam aos critérios de qualidade para seu uso.

2.4.4 Problemas Decorrentes do Reprocessamento

A reciclagem de polímeros e de suas blendas, afeta significativamente as propriedades mecânicas e morfologia da mistura. O reprocessamento além de introduzir impurezas também pode causar a chamada degradação térmica devido às altas temperaturas que os materiais poliméricos são submetidos, às quais levam a mudanças químicas. Durante o processo de extrusão, reações térmicas, mecânicas e autocatalíticas (envolvendo radicais livres, íons, pares de íons e espécies de baixo peso molecular) acontecem, conduzindo a consideráveis mudanças nas propriedades físicas e químicas e a uma posterior redução do tempo de vida dos produtos. Devido à exposição mais prolongada à altas temperaturas, ao cisalhamento intensivo e à presença de umidade, o reprocessamento pode dar origem a vários tipos de degradação que podem afetar as propriedades do polímero ou do composto. (EL'DAROV et al - 1996; GUERRICA et al - 1996).

Quando há interferência de aditivos ou de outros polímeros, a degradação é denominada termoquímica e é o que em geral acontece visto que o polímero raramente se apresenta puro quimicamente. Se a degradação ocorre por ação da luz natural ou artificial, esta denomina-se foto-degradação. Se for causada por intempéries, incluindo efeitos de temperatura e umidade, é chamada de envelhecimento por intemperismo. A degradação oxidativa não pode ser evitada completamente pois quase sempre existe oxigênio (do ar) no material em processamento. Vale ressaltar que, à temperatura ambiente, a estrutura química da maioria dos polímeros, resiste ao ataque do oxigênio molecular (ALCÂNTARA - 1995).

O reprocessamento é interessante por razões econômicas e do meio ambiente, especialmente no caso dos polímeros com um volume elevado de produção. Além disso, apesar do reprocessamento causar cisão de cadeia, em se tratando de PP, a presença de cadeias poliméricas mais curtas na fusão, pode resultar num efeito positivo sobre sua mobilidade. (TIGANIS et al - 1996; GUERRICA et al - 1996).

Sabendo que os programas para reciclagem do PP estão sendo desenvolvidos por diversas empresas, se faz de importância ímpar, não somente analisar as variações na massa molar e na estrutura química do polímero como consequência da degradação (devido sucessivas operações de processamento) mas também, detectar os efeitos do reprocessamento e dos seus parâmetros sobre as reações de degradação e propriedades do PP reprocessado e, a partir daí, tomar as iniciativas indicadas para minimizar ou até mesmo se possível, anular estes efeitos.

Por conseguinte, devem ser considerados, na seleção das condições de processamento de um sistema, os fatores a saber:

1 - Temperaturas limite de processamento - a superior, determinada pela menor temperatura de degradação dos componentes e a temperatura limite inferior determinada pela viscosidade na fusão já que todos os componentes poliméricos devem fundir durante a etapa de mistura;

2 - A dispersão dos componentes e aditivos, fundamental para que o material apresente-se homogêneo;

3 - A degradação x dispersão - a otimização das condições experimentais para que se tenha um mínimo de degradação e um máximo de dispersão, deve ser observada.

O tempo de mistura é um dos fatores que resulta em amostras com boa adesão e homogeneidade, porém, também pode levar a um aumento no risco de degradação. A

homogeneidade por sua vez, deve ser assegurada por uma pré-mistura e um valor de torque constante no misturador contínuo.

As considerações anteriormente descritas, seguem, por analogia, os critérios de processamento, adotados por RODRIGUEZ e ISHIDA (1996) para uma mistura imiscível

Além dos itens considerados acima, são importantes ainda um procedimento semelhante em todas as composições (pequenas variações na preparação das amostras e especialmente nas amostras em teste, podem apresentar grandes diferenças nos resultados), e as interações interfaciais (cujo aumento induz a compatibilidade). Um cuidadoso controle das condições de mistura pode levar a um eficiente molhamento das cargas pela matriz. Se a mistura for insuficiente, pode-se ter uma carga com elevada razão de aspecto, fracamente dispersa na matriz. Por outro lado, a mistura excessiva leva a uma boa dispersão da carga na matriz e quebra excessiva da carga, reduzindo a sua razão de aspecto e a degradação do polímero além de um consumo de energia maior do que o necessário (RAMOS - 1994).

Segundo estudos realizados por YAN ZIU (1996), os processos de mistura e de produção utilizados afetam fortemente a morfologia dos polímeros dispersos, bem como as propriedades mecânicas das blendas poliméricas. Torna-se de efeito ainda mais acentuado quando lidamos com uma mistura imiscível carregada com partículas rígidas, como referido por RODRIGUEZ (1996). Os mecanismos de mistura, como também os de processamento do material polimérico serão abordados posteriormente.

2.5 Aditivos na Reciclagem Secundária

A incorporação de aditivos é um dos aspectos mais importantes na tecnologia de reciclagem dos plásticos porque eles acrescentam aos materiais recuperados, propriedades como dureza, flexibilidade dentre outras, as quais ampliam, substancialmente, sua área de atuação (RABELLO - 1992).

A cada dia que passa, a utilização de aditivos aumenta principalmente no que se refere a seu uso em reutilização de materiais termoplásticos quantas vezes forem possíveis. Isto porque para transformar poliolefinas em artigos úteis, exige-se de uma a três ou mais etapas de processamento mesmo com a nova, atual e altamente sofisticada tecnologia. Cada uma dessas etapas de processamento é realizada com temperatura elevada, usualmente obtida através de combinações de alta pressão e cisalhamento (HENNINGER, et al. 1995).

Em se tratando de plásticos reciclados, Xanthos (1995), verificou ser possível a obtenção de artefatos com boas propriedades, desde que formulados, aditivados e processados adequadamente. No caso de artefatos a base de PP, ficou evidenciado que o uso de aditivos térmicos é de fundamental importância na manutenção das propriedades deste polímero. Dependendo de sua composição e grau de cristalinidade, um polímero pode exibir uma gama de interações com aditivos, inclusive alterando suas propriedades físicas e mecânicas. O polipropileno (PP), por exemplo, sendo um polímero semicristalino, é altamente sensível à incorporação de pigmentos (SILBERMAN e colaboradores - 1995).

Além disso, o considerável grau de cisão de cadeia que o PP sofre no processamento, lhe confere a característica de ser raramente usado sem aditivos que previnam sua degradação térmica (HENNINGER et al - 1995).

Os aditivos tais como cargas, plastificantes, lubrificantes, estabilizantes, etc são incorporados no processo de transformação dependendo da aplicação a que este material se destina. É na etapa de mistura que se acrescentam os aditivos necessários para a adequada aplicação do produto final (RABELLO - 1992).

Segundo VAILLANT (1996), objetivando melhorar as propriedades físicas e aumentar o campo de aplicação do PP é possível por exemplo, aumentar a rigidez, o

módulo de flexão, as propriedades de tração, resistência ao impacto, ou simplesmente diminuir o custo do material pela utilização de aditivos apropriados.

A aditivação apresenta resultados positivos se a etapa de homogeneização, incorporação e dispersão for adequada, ou seja, se toda e qualquer porção do composto apresentar a mesma composição.

No que se refere à cargas, muitas são as aplicabilidades. As características mais importantes das cargas que influenciam as propriedades finais do composto são o tamanho das partículas, sua forma e a afinidade química com o material polimérico, além da sua constituição mineralógica (RABELLO - 1992, RAMOS - 1994).

As cargas minerais adicionadas em materiais poliméricos têm várias finalidades, dentre elas introduzir variações no volume, aumentar as propriedades mecânicas, térmicas ou termo-mecânicas e diminuir o custo do produto final. Sua forma varia de simétricas a regulares, de esféricas a lamelares (plaquetas) ou fibrosas. Já a composição química é formada por diferentes classes como por exemplo, óxidos (alumina trihidratada), silicatos (talco, caulim, mica), carbonos (negro de fumo, grafite) e carbonatos (carbonato de cálcio) (RAMOS - 1994, WAKE - 1971).

Dentre as cargas, o carbonato de cálcio (CaCO_3) é o mais amplamente utilizado para os termoplásticos no setor industrial, por ser uma carga inerte e barata. (SCHOBER - 1991, JANCAR - 1990).

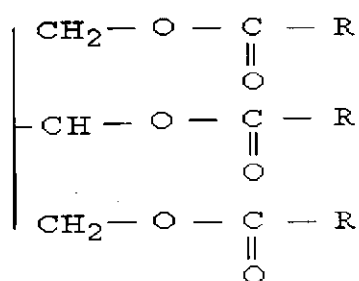
Esta carga, disponível na forma precipitada altamente pura com partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$, foi estudada, entre outros por NASCIMENTO (1997) e SANTOS (1996). No que se refere a poliolefinas recicladas, SANTOS (1996) observou o efeito do CaCO_3 nas propriedades mecânicas do composto reciclado à base de PP e concluiu que um

teor de 30 pcr desta carga resultou em melhores propriedades de alongamento, dureza e resistência ao impacto.

O plastificante é outro tipo de aditivo modificador comumente usado no PVC, o qual passa, dependendo da quantidade de plastificante usado, de material vítreo para borrachoso. Além de miscível, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema e ainda: ter baixa pressão de vapor e baixa taxa de difusão porém, não alterar as propriedades químicas das macromoléculas (RABELLO - 1992).

Estudos realizados por PORDEUS (1996) em misturas poliolefinas à base de PP, apresentou o óleo de soja epoxidado (óleo epoxi) como o de melhor desempenho (extrusado com superfície lisa e brilhosa), proporcionando um aumento de vazão quando incorporado num percentual de 10 pcr.

Óleos são ésteres derivados de glicerol e por isso, conhecidos como triglicerídeos. Sua fórmula geral é:



O óleo de soja é composto por uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados na seguinte proporção:

Saturados: C₁₄ (0,3%); C₁₆ (7 - 11%);

(Cx) C₁₈ (2 - 5%) e C > 18 (1 - 3%)

Insaturados: C₁₆ (0 - 1%); C₁₈ (22 - 34%)

(Cx) C₁₈ (50 - 60%) diênico

C₁₈ (2 - 10%) triênico

onde Cx refere-se a uma cadeia ácida alifática composto por x átomos de Carbono.

O óleo de soja epoxidado é obtido através de uma reação de epoxidação do óleo de soja, que ocorre nas insaturações dos ácidos graxos que os compõem, formando a

estrutura $RC \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} C \end{array} HR'$ onde $R' = H$ ou R dependendo da posição da insaturação; isto é, se terminal ou no meio da cadeia.

Rotineiramente também são usados estabilizantes e lubrificantes. Os estabilizantes são aditivos usados para controlar (minimizar ou adiar) a degradação dos polímeros e conferir-lhes uma maior vida útil aos artigos plásticos (ALCÂNTARA - 1995; RABELLO - 1992).

Isto porque muitos polímeros têm nas suas cadeias moleculares locais susceptíveis ao ataque do oxigênio do ar como é o caso do átomo de hidrogênio ligado ao carbono terciário, assinalado com um asterisco na Figura (3) a seguir:

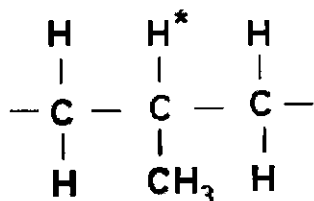


Figura (3) - O hidrogênio do polipropileno vulnerável ao ataque do oxigênio.

A densidade eletrônica desse local leva a uma pronta perda deste átomo ocorrendo a oxidação e após sucessivas reações, a cisão de cadeia e conseqüentemente a degradação das propriedades. Os anti-oxidantes previnem a oxidação durante processamento e protegem a estrutura do polímero durante sua vida útil.

ALCÂNTARA (1995) avaliou o efeito da incorporação de estabilizantes térmicos e à luz em reciclados à base de poliolefinas. Seus estudos mostraram que a adição de aproximadamente 0,2% de estabilizante no material reciclado apresentou resultados satisfatórios, mantendo a resistência a tração em bons níveis após oito extrusões sucessivas.

Os lubrificantes atuam, no caso de poliolefinas, como auxiliares de processamento. Este aditivo reduz as forças atuantes entre as moléculas, reduzindo assim, a aderência entre o material e o equipamento, e conseqüentemente elevando as taxas de produção. A adição de lubrificantes em poliolefinas é essencial para o melhoramento de fluxo e da qualidade da superfície (BLASS - 1988, GACHTER - 1983).

Os lubrificantes, classificados em internos e externos, lidam com produtos de condições de processamento bastante diferentes. Os lubrificantes internos lubrificam os grânulos de polímero e de outros aditivos, durante o processamento e são parcialmente miscíveis com o polímero na sua fusão. Já os lubrificantes externos, os quais são essencialmente imiscíveis, lubrificam a mistura contra a máquina de processamento, permitindo o grau correto de fricção, a qual em excesso, resulta em elevação da temperatura local e degradação.

É importante obter a proporção correta do lubrificante pois seu excesso prejudica uma boa mistura e o subsequente processamento.

PORDEUS (1996) e SANTOS (1996) utilizaram a cera de polietileno como lubrificante em compostos reciclados e verificaram o aumento na produção e diminuição no desgaste do equipamento de mistura.

O uso de aditivos nos processos de recuperação de compostos reciclados se apresenta tão importante quanto sua utilização em polímeros virgens porque além de redução de custos e melhor processamento, os aditivos ampliam o espectro de uso deste tipo de material.

2.5.1 Efeito das Interações Interfaciais nos Compostos Aditivados

A ampliação do uso de compostos reciclados é feita como dito anteriormente, com auxílio dos aditivos que reforçam suas propriedades. No entanto, algumas

propriedades mecânicas como por exemplo, resistência ao impacto e resistência à tração são afetadas tanto pelos aditivos minerais como pelos aditivos poliméricos (WANG - 1996).

Polímeros carregados são acentuadamente influenciados pelas interações interfaciais, cujo efeito é determinado pelo tamanho da interface e pela força de interação (intramoleculares e intermoleculares). Tais influências ocasionam interferências nas propriedades mecânicas: as inhomogeneidades estruturais (agregação, espaços, etc) favorecem a iniciação da fratura (devido ao acúmulo de tensões nesta área) enquanto que a rigidez da matriz promove a propagação. (HAGE - 1989, ISHIDA - 1988).

A interação influencia ambos os fenômenos: interações muito fracas resultam no desumedecimento e formação de espaços; interações fortes levam a uma interface rígida, resultando na diminuição da resistência à fratura. Os extremos da propriedade de tração são medidos no momento da fratura, conseqüentemente, eles refletem todos os fatores que influenciam a resistência à fratura do material (ISHIDA - 1988).

O aperfeiçoamento da adesão superficial do PP com vários polímeros e cargas, pode ser feita com a adição de alguns polímeros de baixo peso molecular, os quais auxiliam na dispersão da carga e a uniformidade dos diferentes polímeros com PP. A adição do polietileno de baixa densidade (PEBD), por exemplo, pode melhorar as propriedades de impacto do PP (WANG - 1996).

PUKANSZKY (1992) observou que as interações interfaciais influenciam significativamente as propriedades dos sistemas poliméricos heterogêneos, incluindo os termoplásticos particulados carregados por cargas particuladas. Seus estudos revelaram que o módulo de Young aumenta enquanto a resistência à tração (tensile strength) e a deformação, diminuem com o aumento do conteúdo de carga.

Qualquer fator que conduza a fracas interações, diminui o molhamento e aumenta a formação de espaços. Partículas pequenas têm grandes áreas de superfície específica, o que resulta em um número maior de cadeias com menor mobilidade e de segmentos e a uma maior tendência à degradação, a qual aumenta a possibilidade de iniciação de fratura. Além disso, o aumento da fragilidade também aumenta a propagação da fratura.

RABELLO (1989) verificou diminuição da resistência mecânica no PP após adição de mica atribuído à baixa adesão entre os componentes (impossibilitando a transferência de tensões através da interface), e à existência de vazios na região interfacial. A falta de adesão resultou na incapacidade da matriz transferir as tensões para a carga que se acumularam na própria fase polimérica e provocaram a falha prematura.

Tais resultados estão de acordo com os de MAITI e colaboradores (1991) que, avaliando as propriedades mecânicas dos compostos de PP carregados com CaCO_3 , não verificaram adesão entre a matriz e a carga, devido a não existência de interação química entre estes componentes e conseqüente não aderência da carga ao polímero, resultando disto, uma estrutura frágil cuja concentrações de tensão se localizam ao redor das partículas reduzindo a resistência do composto. No entanto, se a perda da cristalinidade for compensada por uma interação acentuada, as propriedades de resistência podem ser conservadas.

Portanto, a interface entre a matriz e a carga desempenha um papel decisivo na determinação da resistência dos compostos iPP carregados, bem como dos compostos reciclados a base deste polímero.

2.6 As Condições de Mistura

As misturas de plásticos pós-consumo incluídas nos lixões apresentam-se prontamente disponíveis em grande quantidade. Porém, sua reciclabilidade está ligada às condições de mistura no processo. De acordo com HAGE (1989) estas condições se resumem nos seguintes parâmetros: temperatura, taxa de cisalhamento ou velocidade de processamento, projeto do equipamento e composição adequada.

A temperatura:

As diferentes temperaturas de processamento dos diferentes polímeros contidos na mistura plástica devem ser convertidas em uma ou numa faixa de temperatura que otimize o grau de dispersão de um polímero no outro (HAGE et al. - 1989). Grosseiramente, estas temperaturas de processamento são determinadas pela temperatura de fusão mínima e máxima destes materiais (GUERRICA - 1996).

A temperatura e as condições de processamento afetam não só o grau de dispersão mas também a morfologia do polímero disperso, o que influencia as propriedades mecânicas, tais como: a elasticidade, a resistência ao escoamento, a resistência ao impacto e o limite de resistência a tração da blenda. Por exemplo, uma fraca adesão e o tamanho de partícula grande, resultariam em pobres propriedades mecânicas nas blendas de poliolefinas.

Os efeitos da temperatura em compostos de polipropileno carregados com CaCO_3 foram observados por SETSUGU (1990). Neste estudo, a caracterização da estrutura dos compostos foi feita em termos do estado de dispersão da carga e foi obtido uma boa correlação entre o índice de dispersão e a temperatura do composto na saída do

misturador. Ou seja, o estado de dispersão melhorou com a temperatura do composto na fase de mistura (processamento).

Segundo EL DAROV et al. (1996), as mudanças que ocorrem na massa molar tem uma complexa dependência da temperatura de processamento; apesar de não ser possível prever o seu comportamento, porque ele varia ao longo do comprimento do canhão da extrusora. No entanto, a mistura dispersiva dos componentes no estado fundido exige que as respectivas temperaturas de fusão estejam próximas, caso contrário, a mistura torna-se impossível (HAGE, et al. - 1989).

A Taxa de Cisalhamento:

Quando um material é sujeito a taxas de cisalhamento mais elevadas, as moléculas começam a se alinhar. Neste estado, a resistência ao deslizamento (escoamento) das moléculas é reduzido ou seja, a sua resistência ao fluxo é mínima e, conseqüentemente, as moléculas alcançam um estado mínimo de resistência de fluxo (CHERE MISINOFF - 1987). Por conseguinte, o cisalhamento numa mistura está diretamente relacionado com a velocidade de mistura que proporciona o melhor grau de dispersão. No entanto, esta velocidade deve ser controlada porque um elevado grau de cisalhamento, resulta em degradação térmica, o que é indesejável (HAGE - 1989).

Num estudo feito por GUERRICA et al (1996), ficou evidenciado que a taxa de cisalhamento adotada alterou as propriedades mecânicas do sistema e que estas alterações dependiam do rigor das condições experimentais utilizadas. Os autores observaram que a taxa de cisalhamento se apresentou como um importante parâmetro em se tratando do reprocessamento de polipropileno, com e sem carga, por ter ocasionado reduções importantes na massa molar e na ductilidade de ambos. O cisalhamento teve maior efeito

na degradação dos sistemas observados neste estudo, do que o uso de temperaturas mais elevadas.

Outro fator a se considerar é que muitos materiais, especialmente as misturas de polímeros com diferentes MWD (distribuição de massa molar) podem de fato, mostrar uma substancial resposta newtoniana á baixas tensões de cisalhamento, porém tornam-se distintamente não-newtonianas, a tensões mais elevadas. Por conseguinte, um bom desempenho de processamento obtém-se, quando as condições de taxa de cisalhamento e temperatura são otimizadas (CHEREMISINOFF - 1987).

Composição Adequada:

O desenvolvimento de formulações é melhor e mais econômico quando realizado através da simulação das condições principais de processamento em escala de laboratório. A presença de aditivos nos materiais reciclados tem demonstrado que a perda de propriedades causadas pelo reprocessamento são minimizadas, resultando num reciclado de melhor qualidade. Sabe-se também, que a sua incorporação é um dos aspectos mais importantes pois o desempenho do produto final depende, em parte, do grau de dispersão e homogeneidade dos aditivos presentes (RABELLO - 1992).

Estes aditivos devem ter características que alteram as propriedades do material e previnem a degradação do polímero em serviço e/ou durante o processamento.

Por conseguinte, a composição adequada deve ser obtida a partir de estudos preliminares a nível laboratorial, utilizando o método de mistura mais conveniente à forma física do material (gás, pó, etc).

Em se tratando de material reciclado, cuja reutilização somente é viável quando da melhora de suas propriedades, deve-se levar em consideração ainda, as condições de processamento e o projeto do equipamento referenciado a seguir.

• O Projeto do Equipamento

A maioria dos materiais plásticos são demasiadamente rígidos para serem conformados à temperaturas ambiente e por isso necessitam serem aquecidos antes de passar através da matriz. No processo de extrusão, parte do calor necessário para fundir o material, é obtido por transmissão de calor direto através do cilindro, por meio de aquecedores colocados ao longo deste; e outra parte desse calor é gerado por fricção do material entre si e com as partes da extrusora (rosca e cilindro). O efeito combinado destes aquecimentos, plastifica o material termoplástico gradualmente permitindo sua passagem através da matriz onde é finalmente conformado (DELGADO - 1977).

Quando se está tratando de misturas de compostos poliméricos com taxas de viscosidade e elasticidade mais elevadas, as condições de processamento têm que ser cuidadosamente selecionadas a fim de que se possa alcançar uma boa dispersão, um nível apropriado de interações e dados de reprodutibilidade sem degradação das matrizes poliméricas. Um parâmetro importante é o projeto do equipamento, principalmente, o projeto da rosca, durante a incorporação do material na extrusora. O efeito da velocidade da rosca é rigoroso e mais importante do que o da temperatura (RODRIGUEZ, ISHIOP - 1996; HAGE - 1989; GUERRICA e colaboradores - 1996).

O desenho da rosca é função do comportamento reológico, propriedades intrínsecas do material polimérico e da produtividade requerida. Os sistemas básicos de extrusão utilizam, hoje, a rosca simples e a dupla rosca. Embora as extrusoras de dupla rosca tenham dominado as indústrias de materiais compósitos nos anos recentes, as extrusoras da rosca simples ainda possuem uma fatia significativa no mercado, devido ao seu baixo custo e fácil manutenção (PIAZI, FARIA Jr. - 1989; WOLFF - 1988; WANG, HUANG - 1996).

A seguir, os componentes, as funções e os princípios básicos de uma extrusora mono-roscas serão descritos.

2.7 Extrusão

A extrusão é uma das mais importantes operações nas indústrias de processamento de polímeros. O processo de extrusão de rosca pode comportar uma, duas ou mais roscas, porém o processo a ser descrito neste trabalho, trata da extrusora de rosca única ou mono-roscas que é a mais utilizada na transformação de termoplásticos. Suas vantagens são: custo relativamente baixo, padrão retilíneo, rigidez, confiabilidade e custo proporcional de desempenho favorável (RAUWENDAAL - 1994).

Este é um processo no qual obtém-se produtos acabados ou semi-acabados em regime contínuo, fazendo uso de equipamentos que fundem, homogeneizam e forçam o polímero a passar através de matrizes de formato definido - associados a equipamentos auxiliares como corte, conformação, soldagem, etc; podendo-se produzir tubos, filmes, chapas, filamentos, bombonas, etc.

Este processo pode ser também empregado para revestimento de substratos como papel, alumínio, condutores elétricos, além de ser usado, também, como misturador para adição de aditivos (cargas, lubrificantes, plastificantes, etc) na obtenção de compostos e para a remoção de voláteis. O processo de extrusão é utilizado tanto para materiais plásticos (e borrachas) como para materiais cerâmicos e metálicos.

2.7.1 Componentes Básicos de uma Extrusora

A extrusora constitui-se basicamente de um cilindro oco no interior do qual situam-se uma ou mais roscas sem-fim. Um desenho esquemático de uma extrusora mono-roscas é apresentado na Figura (4) (PIAZI, PRADEZ - 1989).

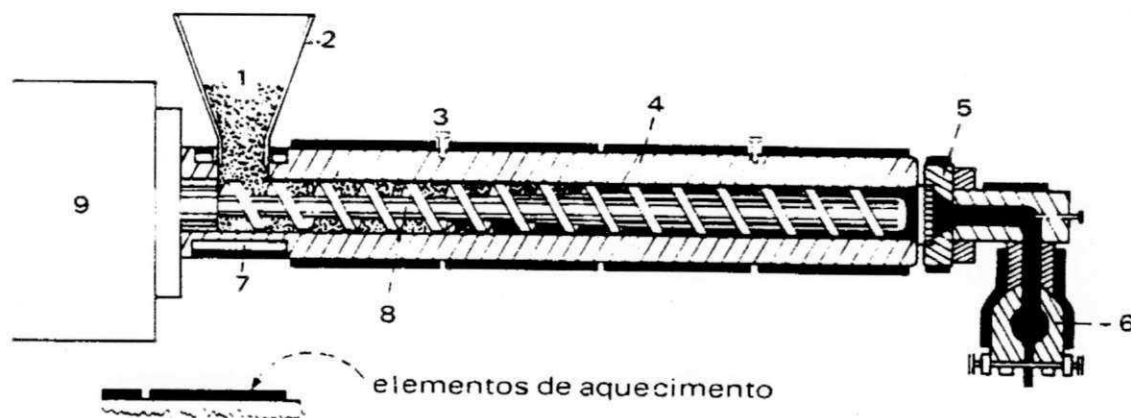


Figura (4) - Representação esquemática da extrusora mono-rosca.

- 1 - Resina
- 2 - Funil de Alimentação
- 3 - Termopares (sensores p/indicar a temperatura)
- 4 - Cilindro
- 5 - Telas
- 6 - Cabeçote e Matriz
- 7 - Camisa de refrigeração da zona de alimentação
- 8 - Rosca
- 9 - Acionamento da rosca: motor elétrico-reductor.

A operação básica de uma extrusora é bastante retilínea. O material polimérico (1) é adicionado no funil de alimentação (2) e flui, por gravidade, para o cilindro da extrusora (4) (canal da rosca). Alguns materiais não fluem facilmente na forma seca e medidas adicionais devem ser tomadas para evitar a interrupção inesperada do material no funil de alimentação.

Quando o material cai no cilindro da extrusora este fica situado no espaço circular entre a rosca (8) e o cilindro. O cilindro é imóvel e a rosca giratória. Forças de atrito atuarão sobre o material, tanto no cilindro como na superfície da rosca e estas forças

serão responsáveis pelo transporte do material para adiante. Os elementos de aquecimento e a geração de calor resultante da fricção do material com o cilindro, proporcionam o aquecimento do material polimérico e quando este alcança temperatura excedente à de seu ponto de fusão se formará uma película fundida na superfície do cilindro.

À medida que o material se desloca para adiante, progressivamente passa pelas distintas zonas da rosca e por fim, o polímero fundido é bombeado para o cabeçote, de onde este flui através da matriz (6). Assim, o material polimérico se aquece uniformemente num sistema fechado de processo contínuo (WILCZYNSKI - 1996; DELGADO - 1977; RAUWENDAAL - 1994).

Como observado na Figura (4), o material que se desloca por intermédio do movimento da rosca, é progressivamente aquecido, plastificado, comprimido e finalmente, forçado através do orifício da matriz montada no cabeçote, existente na extremidade do cilindro. O aquecimento externo é promovido ao longo do cilindro e no cabeçote, geralmente por resistências elétricas, ou eventualmente vapor, ou óleo que circundam o cilindro (elemento de aquecimento).

A resina, flui por gravidade no funil de alimentação, entra no cilindro e passa sucessivamente pelas zonas de alimentação, compressão e dosagem. Para a homogeneização do material, este passa por telas e depois entra no cabeçote de onde este flui através da matriz. O material polimérico é aquecido uniformemente num sistema fechado e o processo contínuo (WILCZYNSKI - 1996; DELGADO - 1977).

É importante assegurar que o material que entra pelo funil de alimentação esteja perfeitamente limpo e isento de contaminações porque o desgaste promovido por impurezas (peças cerâmicas ou metálicas) infusíveis nas temperaturas utilizadas pode danificar o equipamento, principalmente a rosca (DELGADO - 1977).

2.7.2 A Rosca

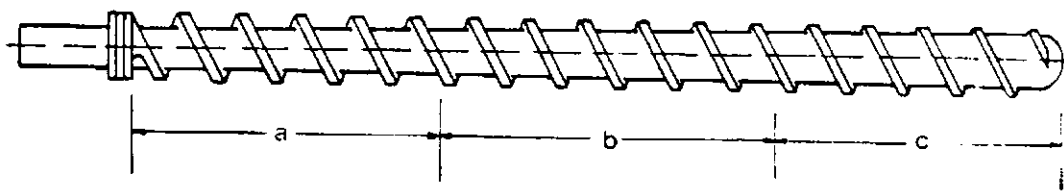
Tem a função de transportar o material, aquecê-lo, fundí-lo, comprimí-lo e pressioná-lo de modo a atingir a matriz com fluxo bem controlado e constante. Existem muitos tipos de roscas visto que o desenho da rosca exerce profunda influência na morfologia e por conseguinte no comportamento dos materiais poliméricos e de suas misturas.

A rosca de uma extrusor de plastificação tem geometricamente três diferentes secções ou zonas. Segundo sua geometria, a rosca pode ser denominada de “estágio único” quando apresenta apenas uma secção de compressão ou de “estágio duplo” quando apresenta duas secções de compressão separadas por uma secção de compressão/extração. Esta última pode ser descrita como duas roscas de extrusão de etapa única acopladas em série ao longo de um eixo. (MORTON - 1989; RAUWENDAAL - 1994).

O desenvolvimento de roscas de “estágio duplo” se deve pela necessidade de extração de voláteis porque a mono-rosca de configuração convencional se apresenta com desvolatização limitada a manipular com até 5% de voláteis.

A seção da rosca a ser utilizada para processar uma dada formulação polimérica, deve levar em conta as características dos materiais que estão sendo processados. Os seguintes fatores devem ser observados: dureza superficial, a forma física da resina (grão, pó, etc), temperatura de fusão, viscosidade no estado fundido, coeficiente de atrito, calor específico, condutividade térmica e reatividade química na temperatura de processamento. (PIAZI, FARIA Jr. - 1989; MORALES, MÜLLER, VELARDE, FEIJOO - 1994).

As três zonas que divide uma rosca ao longo de seu comprimento estão de acordo com o que mostra o esquema da Figura (5) e seus principais parâmetros estão apresentados na Figura (6). (PIAZI - 1989).



a) Zona de alimentação; b) Zona de compressão; c) Zona de dosagem.

Figura (5) - Apresentação esquemática de uma rosca típica.

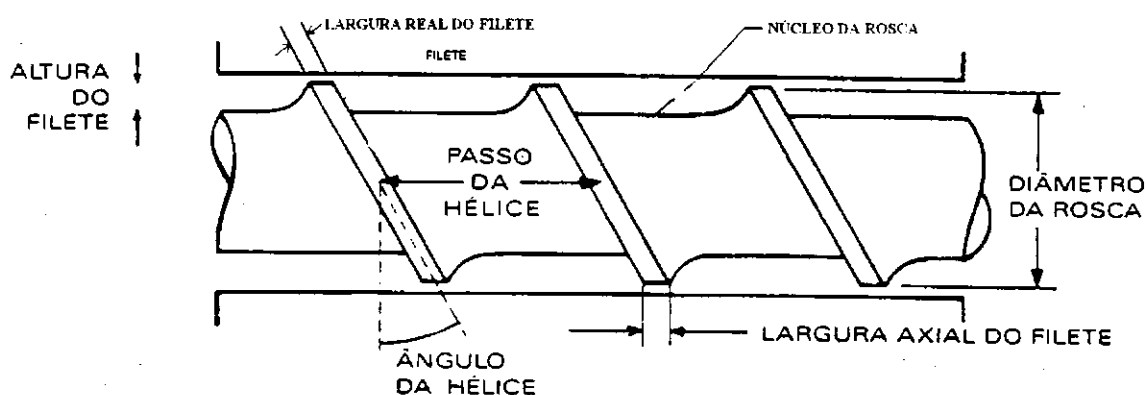


Figura (6) - Apresentação dos principais parâmetros que caracterizam uma rosca.

A zona de alimentação é onde a altura do filete é a mais elevada. O material é apenas transportado, sofrendo um pequeno aquecimento que não é suficiente para fundi-lo e sua velocidade de avanço é função da relação entre os coeficientes de atrito da superfície interna do cilindro/resina, rosca/resina, e também do desenho da rosca. Descobriu-se experimentalmente que, na maioria dos casos, os sólidos particulados poliméricos prontamente se tornam compactos na porção inicial do canal da rosca. (PIAZI e colaboradores - 1989).

A segunda zona é a de compressão visto que a maioria da geração de calor da zona anterior ocorre na interface leito sólido - cilindro, os primeiros traços de fusão aparecem na superfície do cilindro e enquanto o material percorre este espaço da rosca, a

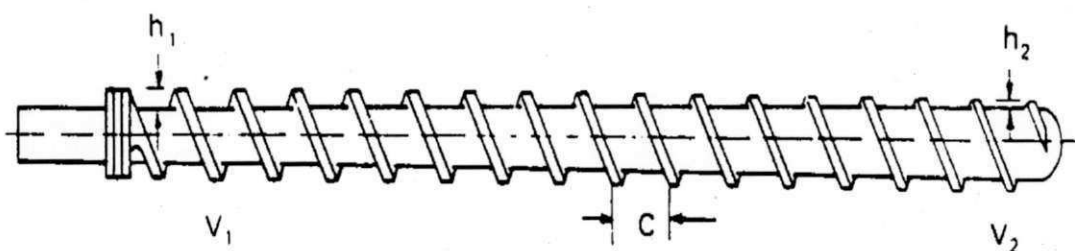
energia mecânica fornecida pela rosca, a qual é transformada em calor pelo processo de geração de calor viscoso e pelo calor fornecido pelos calefadores (elementos de aquecimento) da rosca, a energia mecânica promove o aquecimento e a conseqüente fusão do polímero.

Na zona de compressão ou de fusão, a altura do filete é reduzida gradualmente e devido à temperatura, pressão e cisalhamento do material sólido, ocorre o processo de fusão. O ar é expulso (retornando à zona de alimentação) e o material polimérico no estado viscoso é entregue à zona de dosagem. O comprimento e o grau de compressão, nesta zona, vão depender do tipo de polímero processado.

A zona de dosagem é a parte final da rosca e tem o objetivo de homogeneizar o material polimérico no estado viscoso e entregá-lo ao cabeçote com vazão e pressão constantes. O filete possui altura reduzida e constante.

A razão L/D é dada pela relação entre o comprimento efetivo do cilindro (L) dividido pelo seu diâmetro interno (D) e, é uma das principais características da rosca. Tais parâmetros influem na determinação da capacidade de transformação do material e também na quantidade de energia necessária para o aquecimento do sistema.

Uma outra razão importante a ser determinada é a Razão de Compressão definida como sendo a razão entre o volume (V_1) de uma volta do canal na zona de alimentação e o volume (V_2) do canal na última volta da zona de dosagem, como está ilustrado na Figura (7).



Onde:

h_1 - altura do filete na Zona de alimentação;

C - passo

h_2 - altura do filete na Zona de dosagem;

Razão de Compressão = V_1/V_2

Razão de Compressão para rosca com passo constante = h_1/h_2 .

Figura (7) - Representação dos parâmetros envolvidos no valor da razão de compressão de uma rosca típica.

O desgaste da rosca afeta a extrusora, reduzindo o seu desempenho. Isto ocorre quando se verifica o desgaste do passo da rosca, o qual acarreta um aumento no espaço entre o passo da rosca e a parede do cilindro, resultando, conseqüentemente, num aumento do fluxo de dispersão de fusão do material polimérico sobre o passo (BARTOLI et al - 1995).

O desgaste da rosca depende do tipo de material extrusado, do peso da rosca e das forças laterais devido a um padrão incorreto ou a fabricação da rosca, que podem levar a um contato passo-cilindro (desgaste de adesão) - (RAUWENDALL - 1990).

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

O uso das misturas poliméricas como um meio econômico ou de reciclagem do refugo polimérico é um assunto de considerável interesse nos dias atuais porque embora muitos polímeros não sejam miscíveis um com o outro, eles podem tornar-se úteis se as suas interações forem melhoradas. Para controlar e aperfeiçoar as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, principalmente daqueles que necessitam de aditivos para melhorar suas propriedades (como é o caso de materiais reciclados), tais como cargas particuladas, e outros, é necessário conhecer a melhor maneira de processar estes materiais, bem como, entender a relação entre processamento, estrutura e propriedades. (McEVOY, et al - 1996; WANG et al - 1996).

Em se tratando de material reciclado, tem sido uma prática bastante difundida a incorporação de cargas minerais em termoplásticos para ampliá-los e melhorar certas propriedades. Em tais casos, o grau de melhoramento depende da escolha prudente da origem do tamanho e da forma das partículas de carga. É também de extrema importância, a mistura efetiva desse material para que se atinja a distribuição espacial e dispersão adequada das partículas. Neste contexto, a configuração do elemento de mistura pode oferecer maior ou menor habilidade para atingir um maior grau de dispersão da carga.

WANG e HUANG (1996), estudaram o efeito do estado de dispersão da carga nas propriedades de impacto de compostos de PP carregados com CaCO_3 , processados em extrusora mono-rosca. Os efeitos de teor de carga e de um tratamento superficial na carga (com um titanato líquido) também foram relatados.

Variações no estado de dispersão da carga foram obtidas usando uma rosca cuja zona de mistura era intercambiável, permitindo a utilização de um elemento com outra configuração (forma, desenho e altura dos filetes). Naquele estudo, os elementos de mistura Zorro e Maddock foram empregados. Em todos os casos, as condições operacionais de extrusora, isto é, temperaturas, velocidade da rosca e dosagem, foram mantidas constantes.

Os resultados mostraram que o uso de elementos dispersivos de mistura na extrusora diminuiu o tamanho dos aglomerados; que a resistência ao impacto e a tenacidade à fratura aumentaram com a redução na área dos aglomerados; que o tratamento superficial de carga melhorou a resistência ao impacto do PP, não sendo perceptível, porém, este efeito em teores de carga maiores que 15%, a partir do qual a resistência ao impacto do composto passa a ser menor que o PP puro. Propriedades levemente superiores foram obtidas com o elemento de mistura maddock.

A influência da configuração da rosca sobre a morfologia das misturas PS/LLDPE com e sem um agente compatibilizante, foi objeto de pesquisa de MORALES et al (1994). O estudo foi conduzido em extrusora dupla rosca co-rotativa onde também ficou evidenciado que a configuração da rosca exerce forte influência na morfologia das blendas PS/LLDPE e que estas mudanças são mais significativas quando a configuração da rosca inclui elementos de mistura com direções de fluxo opostas. Neste caso, o estado de dispersão de blenda é melhor, mais homogênea e, as partículas, menores. O efeito do agente compatibilizante, no caso um copolímero SEBS, é complexo pois ao mesmo tempo em que age como um emulsificante, estabilizando a morfologia da blenda, introduz heterogeneidades capazes de nuclearem o LLDPE.

O reprocessamento também afeta as propriedades dos materiais reciclados. LA MANTIA (1991) estudou o efeito da adição de LD/PE virgem em uma mistura de resíduos plásticos urbanos compostos de PE (33%) / PVC (39%) / PET (28%). Seus resultados indicaram que, exceto pelo alongamento na ruptura, e em teores de até 50% de resíduo, as propriedades mecânicas destas blendas eram semelhantes às do PE virgem. Além disto, ficou evidenciado que a adição de até 10% de Carbonato de Cálcio, praticamente não afetou as propriedades mecânicas do sistema enquanto reduz o custo do produto final e que melhores propriedades mecânicas são obtidas após a segunda extrusão, o que foi atribuído à uma melhor dispersão da mistura.

YU LONG et al (1995) avaliaram as propriedades mecânicas de reciclados a base de PP/borracha/cargas híbridas, onde as cargas consistiam de misturas de talco e negro de fumo. O material reciclado era proveniente de pára-choques de diversos anos de fabricação, os quais foram triturados e reprocessados. Uma mistura de PP/EPR/talco e negro de fumo foi utilizada como referência. Foi verificado que as características térmicas e mecânicas dos sistemas investigados, dependem do grau de degradação dos seus componentes e que apesar da resistência ao impacto ter sido reduzida, a resistência à tração não foi afetada significativamente pelo reprocessamento. As cargas agiram como centros de propagação de fissuras e aceleraram o envelhecimento. O uso de pintura nos pára-choques levou a uma redução nas suas propriedades mecânicas. A reciclagem levou a um decréscimo da massa molar e alargamento da distribuição de massa molar do PP. O envelhecimento ao U.V. levou a um decréscimo na temperatura de cristalização (T_c).

RADHAKRISHMAN et al (1995) mostraram que, tal como observado em materiais reciclados, pigmentos, mesmo quando adicionados em pequenas quantidades, afetam significativamente a cristalização do PP.

Em estudo realizado por RAMOS et al (1994), foi observado que um aumento na velocidade de extrusão levou a uma melhor dispersão de carga na matriz e por conseguinte, a um aumento nas propriedades mecânicas do compósito PP/Atapulgipa.

TIGANIS et al (1996), visando imitar o efeito dos processos de reciclagem, estudaram o efeito de extrusões e moldagens por injeção sucessivas nas propriedades térmicas do PP. Os resultados obtidos mostraram que o reprocessamento leva à degradação do polímero e introduz substâncias estranhas que podem agir como núcleos heterogêneos. O polímero reprocessado apresentou um menor número de esferulitos de tamanho maiores do que o PP virgem, porém a sua taxa de cristalização foi maior.

Presume-se que o reprocessamento tenha provocado cisão de cadeia do polímero formando moléculas menores com maior mobilidade e acelerando o processo de cristalização. Os autores atribuíram a degradação dos núcleos à reciclagem sem aditivção (estabilizantes) adequada. A reestabilização também foi defendida por HERBST et al (1992) quando pesquisaram o processamento e estabilização térmica de plásticos concluindo que as propriedades físicas de um material usado, podem ser mantidas através de um sistema de reestabilização escolhido prudentemente.

Durante o processamento, o mecanismo de auto-oxidação iniciado mecanicamente, continua. A natureza da oxidação de compostos orgânicos é bem conhecida mas, as condições de sua realização durante o processamento, ou seja, o estágio primário de degradação pouco estudado. O mecanismo de transformação química desta

etapa, é avaliado através das mudanças nas propriedades poliméricas e do grau de modificação obtido em função das condições experimentais adotadas.

As mudanças no processamento são materializadas em mudanças de massa molar, acúmulo de grupos hidroperóxidos e carbonila. Isto se deve a dois processos que ocorrem durante a oxidação: degradação e ligação cruzada.

EL'DAROV et al (1996) propuseram um modelo para descrever a interrelação entre os fenômenos de degradação mecânica e oxidação térmica durante a extrusão do PE na presença de oxigênio com taxas de cisalhamento de $10 - 10^2 \text{ s}^{-1}$ e temperaturas variando de 180 a 250°C. Os resultados apresentaram-se de forma complexa:

1. a cisão mecânica predominou à baixas temperaturas (150 - 180°C) e houve uma tendência à recombinação dos radicais levando a um aumento na massa molar e conseqüente decréscimo na concentração de macromoléculas;
2. à médias temperaturas ($\pm 190^\circ\text{C}$), o crescimento macromolecular tendeu a estabilizar-se, sendo aproximadamente equivalente ao observado a 180°C;
3. à altas temperaturas (210 - 220°C), cisam de cadeia e a isomerização passaram a predominar.

Porém, tanto a ocorrência quanto os limites de temperatura destes efeitos são dependentes da natureza do polímero, bem como das condições de processamento. Isto deixa claro a importância das variáveis de processamento, também, no processo de degradação polimérica.

BALTOLI et al (1993) também verificaram o desempenho da extrusora de rosca simples em dois tipos de polietilenos: o de baixa densidade (LDPE) e o linear de baixa densidade (LLDPE) variando os seguintes parâmetros da rosca: carga, velocidade,

pressão e posição de ângulo do cilindro. Estes autores observaram que o desgaste da rosca devido contato do metal entre a rosca e a parede do cilindro estava relacionado com a oscilação da pressão de fusão relativa no espaço entre o passo da rosca e o canal. Este desgaste causou um aumento no fluxo de dispersão do polímero sobre o passo da rosca, e disto resultou a redução no rendimento da extrusora. Além disso, o espaçamento mínimo do passo da rosca coincidiu com a posição na qual as pressões de oscilação foram observadas e neste local é que as instabilidades de fusão da rosca de cisalhamento podem ocorrer. No entanto, estudos feitos anteriormente com PP virgem, não apresentaram estas instabilidades.

GUERRICA et al (1996), verificaram que o reprocessamento do PP com e sem carga apresentou para ambos os compostos, temperaturas de fusão praticamente constantes com o número de ciclos de moldagem indicando que a perfeição dos cristais não foi afetada pelo reprocessamento, ou seja, este praticamente não afetou a fase cristalina dos compostos. Em se tratando de PP reciclado, tal verificação ainda não foi feita.

Estudos feito por JARVEZA et al (1996), verificaram o efeito de um agente modificador na morfologia dos compostos de PP. Os resultados mostraram que o PP modificado não apenas melhorou a adesão do PP com polímero polar, mas também as propriedades mecânicas, isto porque a interação interfacial entre as partículas distintas e a fase contínua, ficou mais forte.

A queda nas propriedades mecânicas dos compostos de PP carregados com pó de prata (Ag) também foi relatado por CHOSH et al (1996), como resultado da falta de interação interfacial entre o polímero e a carga. As partículas de Ag, criando pontos de concentração de tensão na estrutura, facilitaram a propagação de uma fratura induzida de

impacto ao longo da interface polímero - partícula, devido a não interação das partículas de Ag na matriz de PP. A resistência à tração e o alongamento também caíram.

A modificação das propriedades dos compostos é feita de várias formas. Um estudo realizado por GUPTA et al (1996), verificou melhoras nas propriedades mecânicas das fibras de polipropileno, quando da adição de uma pequena quantidade de poliestireno o qual reduziu a cristalinidade do polipropileno melhorando sua retração, sua textura e coloração, além de reduzir a viscosidade de cisalhamento daquele polímero na fusão.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Introdução

Este capítulo está dividido em duas partes. Em Materiais serão apresentados os componentes utilizados no trabalho experimental, bem como algumas de suas características. Em Métodos serão descritos a preparação das formulações em estudo, as técnicas de composição e de moldagem, os ensaios de caracterização efetuados, bem como os equipamentos utilizados para este fim.

4.2 Materiais.

Os materiais utilizados na preparação das formulações foram:

- ◆ Polipropileno isotático pós-consumo na forma de plástico-filme (ráfia e filme biorientado) e plástico-rígido (potes de margarina/canudos), em quantidades pré-determinadas, como matriz polimérica;
- ◆ Carbonato de cálcio, óleo de soja epoxidado e cera de polietileno, como carga e auxiliares de processamento respectivamente, também em quantidades otimizadas.

4.2.1 Matriz

A matriz polimérica era formada pela seguinte mistura:

- a) **resíduo industrial** - ráfia de PP proveniente de sobras de fitas para a confecção de sacos trançados;

b) **resíduo urbano** - filmes laminados de embalagens de biscoito, salgadinho e café (denominados PP biorientado) e potes de margarina aglutinados com canudos na proporção 2:1.

Todos os resíduos industrial e urbano, na forma de partículas foram fornecidos pela Trifilar Ind. & Com. Ltda., S. G. do Amarante - RN.

Algumas propriedades dos resíduos industrial e urbano utilizados neste estudo estão apresentados na Tabela (2) abaixo:

Tabela (2) - Propriedades mecânicas dos resíduos de PP.

Ensaio	Resíduo	Rafia de PP	Potes/Canudos	PP Biorientado
R. Tração (MPa)	\bar{x}	30,60	31,90	28,40
	δ	0,12	1,02	2,01
Alongamento (%)	\bar{x}	13,50	13,00	6,80
	δ	3,80	3,04	2,80
Mod. Elasticidade (Pa)	\bar{x}	0,68	0,72	0,89
	δ	0,02	0,08	0,06
Mod. Flexão (GPa)	\bar{x}	1,20	1,30	0,96
	δ	0,05	0,15	0,18
R. Impacto (J/m)	\bar{x}	14,90	19,00	11,90
	δ	0,20	2,15	1,30
Dureza (Shore D)	\bar{x}	63,60	41,90	63,50
	δ	0,88	1,60	1,80

onde: \bar{x} - média
 δ - desvio padrão.

4.2.2 Aditivos

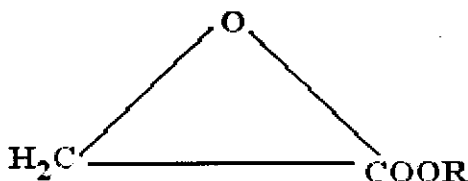
a) Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O CaCO_3 foi fornecido pela União Brasileira de Mineração (UBM), Campina Grande-PB. Esta carga ($D = 0,175 \mu\text{m}$) foi passada em peneira nº 80 e adicionada à formulação de reciclado visando a obtenção de produtos com uma maior estabilidade dimensional e maior rigidez. Sua escolha foi feita com base no seu menor custo (US\$70,00/tonelada) quando comparada a outras cargas brancas particuladas como, por exemplo, o caulim (US\$250,00/tonelada). Utilizou-se 30 pcr de CaCO_3 que é o teor comercialmente utilizado na obtenção de materiais para as indústrias automotiva, eletro-eletrônica e construção civil.

a) Auxiliares de processamento

◆ Óleo de Soja Epoxidado (óleo epóxi)

Denominado Edenol D-81, o óleo de Soja epoxidado, fabricado pela Henkel S.A., foi doado pela COTECIL - Ind. E Com. Ltda, localizada em Campina Grande/PB. Este plastificante apresenta as características de: baixa tendência a migração, boa resistência a extração por solventes, densidade (ρ) entre $0,97 - 0,98 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade (à 20°C) de 400 MPa.s Sua fórmula estrutural é a seguinte:



onde R é variável e inclui ácidos saturados e insaturados com cadeias variando de 14 a 18 carbonos.

A escolha do óleo epoxi foi feita com base nas características de melhor acabamento superficial (extrusado com superfície lisa e brilhosa), conforme mostrado no

estudo realizado por Pordeus (1996) numa parceria universidade/empresa, no qual ficou evidenciado que o teor de 10% em peso deste auxiliar de processo sobre o polímero gerou um aumento de vazão resultando num composto com melhor relação custo/benefício.

◆ Cera de polietileno

A cera de polietileno, de nome comercial Barcolub e fabricada pela empresa Bärlocher S.A., também foi fornecida pela COTECIL - Ind. E Com. Ltda. Este lubrificante, utilizado para facilitar o processamento e melhorar o fluxo do material, é um hidrocarboneto apolar de cadeias lineares e/ou ramificadas, incolor, não reativo, de densidade (ρ) entre 0,92 e 0,97 g/cm³ e ponto de fusão (P_f) de 100-140°C.

Estudos anteriores demonstraram (PORDEUS - 1996) que a cera de PE é eficaz para poliolefinas pós-consumida, apresentando boa relação custo/benefício quando da sua utilização. Foi incorporado à matriz polimérica, um teor de 1 pcr o qual favoreceu: a uma maior vazão; menor desgaste nos equipamentos de mistura e menor consumo de energia, decorrente do efeito de deslizamento entre as cadeias poliméricas e a extrusora.

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação das Formulações e das Amostras

Os resíduos plásticos provenientes das etapas de trituração, lavagem, secagem e aglutinação foram novamente triturados visando a obtenção de resíduos com partículas mais finas o que favoreceu as etapas de mistura e moldagem posteriores.

A matriz polimérica, denominada amostra de controle (PP), composta pela mistura de reciclado industrial (ráfia de PP) e urbano (PP biorientado e potes de margarina/canudos), foi preparada pesando-se cada resíduo nos teores otimizados em estudos anteriores descritos na Tabela (3).

Tabela (3) - Composição da amostra de controle (PP).

COMPONENTES	QUANTIDADE (pct)
Ráfia de PP	50
PP biorientado	40
Potes / canudos	10

Estudos preliminares (PORDEUS - 1996) demonstraram que estes teores favoreceram a obtenção de produtos com custos relativamente baixos, devido tanto à incorporação de resíduo urbano (material de mais baixo custo) ao resíduo industrial, quanto ao menor consumo de energia durante o processamento.

A metodologia de preparação e caracterização das formulações seguiu o fluxograma mostrado na Figura 8.

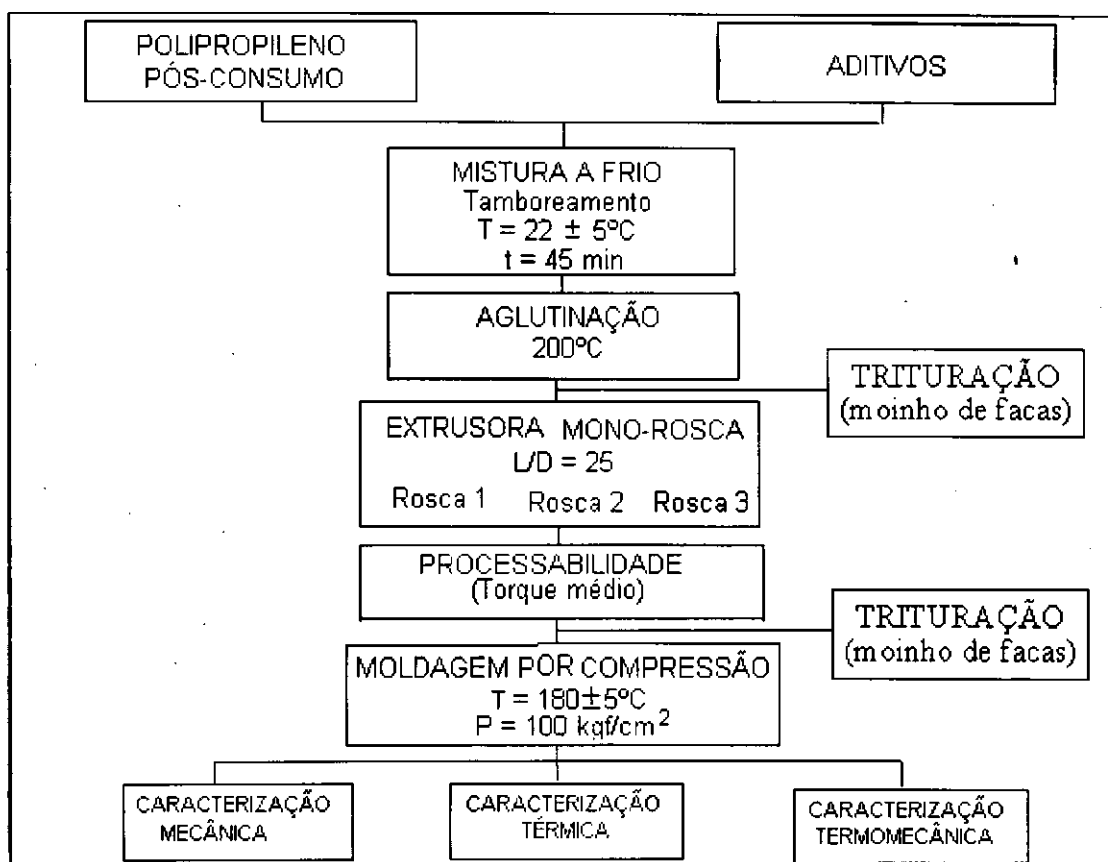


Figura 8 - Fluxograma de preparação e caracterização da mistura de polipropileno com diferentes aditivos.

Foram preparadas quatro formulações utilizando-se a amostra de controle (PP) acrescidas de carga, plastificante e lubrificante, as quais estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela (4) - Formulação das composições em estudo.

COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE (pcr)
PP / CaCO ₃	100 / 30
PP / CaCO ₃ / Plast.	100 / 30 / 10
PP / CaCO ₃ / Lub.	100 / 30 / 1
PP / CaCO ₃ / Plast. / Lub.	100 / 30 / 10 / 1

Todas as formulações foram preparadas separadamente, misturadas a frio por tamboreamento, durante 45 minutos, seguidas por uma aglutinação. Uma vez que as quantidades selecionadas eram pequenas e não havia disponibilidade de um aglutinador pequeno, isto foi feito através de um processo de injeção em uma injetora MG 80/150; operando sem o molde e com perfil de temperatura de 160, 170, 180, 190 e 200°C nas zonas de aquecimento 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

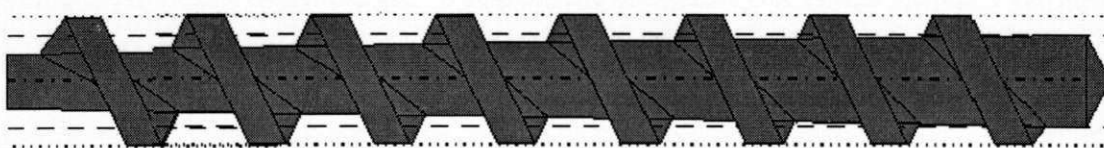
O material aglutinado foi resfriado em banheira de água, à temperatura ambiente e triturado em moinho de facas, do qual obteve-se grânulos com tamanho médio em torno de 3,0mm. Estes grânulos alimentaram a extrusora mono-roscas acoplada ao Reometro de Torque, modelo System 90 da marca Haacke Büchler.

Utilizou-se, na extrusão, três roscas distintas, cuja configuração será descrita no tópico a seguir, da qual resultaram monofilamentos de secção circular.

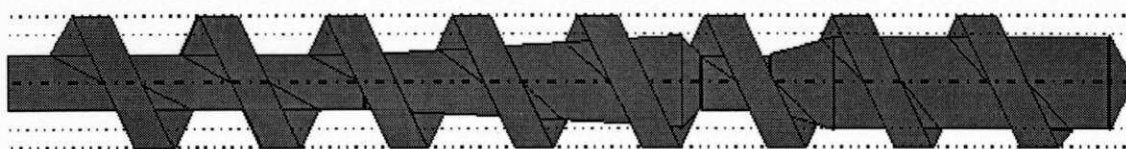
4.3.2 Configuração das Roscas.

Cada formulação foi submetida a três tipos de elementos de mistura, ou seja, três tipos de perfis de rosca diferentes, com o propósito de se verificar o efeito sobre a mistura dispersiva que as diferentes secções existentes em cada tipo de rosca provocavam. A configuração dos três tipos de rosca utilizadas neste estudo está mostrado na Figura (9).

9a) Rosca 1 - Padrão



9b) Rosca 2 - Ventilação



9c) Rosca 3 - Intensiva



Figura (9) - Configuração das três roscas utilizadas.

A rosca denominada Padrão (rosca 1) apresentava-se com um só estágio e a característica de diminuição constante dos filetes. A rosca de ventilação (rosca 2)

caracterizava-se por apresentar dois estágios. E a rosca denominada intensiva (rosca 3) apresentava apenas um estágio com zonas definidas de alimentação, compactação (ou compressão) e dosagem. As suas dimensões estão descritas na Tabela (5).

Tabela (5) - Características e dimensões das roscas.

Tipo de Rosca	Diâmetro	Nº de Estágios	Zonas (nº de foletes)			Razão de Compressão
			Alim.	Comp.	Dosag.	
(1) Padrão	¾"	1	12	8	4	3:1
(2) Ventilação	¾"	2	10	3	4	3:1
			3,5	2	4	
(3) Intensiva	¾"	1	15	5	5	3:1

Devido a problemas operacionais intransponíveis surgidos no decorrer do trabalho não foi possível extrusar a composição 1, isto é PP/CaCO₃, com as roscas 2 e 3.

Os problemas surgidos foram:

- a) pane no equipamento de mistura - que impedia o controle de temperatura e velocidade de processamento que demorou mais de um ano para ser consertado, fazendo com que o trabalho tivesse que ser interrompido;
- b) falta de matéria-prima - ocasionado pela falência da firma fornecedora, não tendo sido possível obter material com características equivalentes de outras fontes.

As condições de processamento foram mantidas constante para todas as formulações estudadas, variando-se exclusivamente as roscas empregadas. As condições operacionais foram: a) temperatura de 100°, 140°, 175° e 180°C nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente; b) velocidade de rotação das roscas de 70 rpm e razão L/D de 25.

Os monofilamentos provenientes do processo de extrusão, foram resfriados à temperatura ambiente e triturados em moinho de facas, resultando em grânulos de diâmetro médio de 2mm. Estes grânulos foram moldados por compressão em prensa hidráulica uniaxial operando a uma temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$, sendo inicialmente sujeitos a uma pré-prensagem por 5 minutos, seguida por uma prensagem de 100 kgf/cm^2 , por mais 5 minutos. Esta moldagem foi feita em molde vazado na forma de corpos de prova de tração e impacto Izod, segundo as normas da ASTM D638-87b e ASTM D256-87, respectivamente.

A processabilidade destas amostras, bem como suas propriedades mecânicas, térmica e termomecânicas foram então determinadas.

4.3.3 Processabilidade

A processabilidade das composições em estudo, foi avaliada por medidas de Torque e Temperatura registradas no Reômetro de Torque modelo System 90 da marca Haacke Büchler, durante extrusão de todas as composições e roscas empregadas, nas condições operacionais descritas em métodos.

4.3.4 Caracterização Mecânica

Os testes de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaio modelo Testometric Micro 350, operando a uma velocidade de deformação (ou carregamento) de 10 mm/min e corpos de prova do tipo I (com dimensões nominais de 110 mm de comprimento, 13 mm de largura e 2 mm de espessura), segundo a ASTM D-638-87b. O alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade também foram

determinados neste teste. Foram realizadas uma média de 10 determinações por teste para os diferentes tipos de composição.

O teste empregado para a determinação do módulo de flexão foi do tipo três pontos, também realizado na máquina universal de ensaios Testometric Micro 350, operando em compressão, com distância entre os apoios de 26,0 mm, velocidade de deformação (ou carregamento) de 0,8 mm/min, e corpos de prova idênticos aos do teste de tração, segundo a norma ASTM D-790 (método I-A).

Os ensaios de dureza foram conduzidos em um durômetro Shore Wulstest, modelo MP-20 e escala D, com o tempo de aplicação de carga de 15s e corpos de prova segundo normas da ASTM D-2240. Foram feitas cinco determinações para cada tipo de composição.

Os testes de resistência ao impacto Izod seguiu a norma ASTM D-256, com corpos de prova entalhados com dimensões de 63 x 12 x 3mm e entalhe de 1mm de profundidade. Para tanto, utilizou-se uma máquina de impacto ZWICK 5101/100, com pêndulo de impacto de 4J e entalhador Ceast 3545. Foram realizadas uma média de dez determinações para cada composição.

4.3.5 Caracterização Térmica

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi o método de caracterização térmica utilizado neste trabalho.

A caracterização foi feita sob condições não-isotérmicas, no Thermal Analyst 2000 - DSC 10, para determinar as transições endo ou exotérmicas referentes aos polímeros presentes em todas as formulações em estudo, através da temperatura de fusão (T_m).

As amostras provenientes da trituração no moinho de facas, foram prensadas uniaxialmente em prensa hidráulica, sob uma pressão de 4 kgf/cm^2 e 180°C . tendo como substrato, folhas de alumínio colocadas entre as placas da prensa. Após prensagem, as folhas de alumínio/filme resfriadas à temperatura ambiente, foram separadas e os filmes, de espessura média de $0,35 \text{ mm}$, cortadas em tamanhos apropriados para análise de DSC. As amostras com peso médio de 5 mg , foram acondicionadas em painéis de alumínio hermeticamente fechadas, e aquecidas de 50°C a 200°C por uma razão de aquecimento de 10°C/min .

4.3.6 Caracterização Termomecânica.

As medidas da temperatura de amolecimento Vicat foram conduzidas em corpos de prova com 3 mm de espessura e 12 mm de largura, segundo norma ASTM D1525 - método A, utilizando como meio de transmissão de calor, o óleo de soja (viscosidade 400 MPa.s), razão de aquecimento de $50 \pm 5^\circ\text{C}$, temperatura máxima de 170°C e cilindro de peso 1000 kgf .

Foram feitas duas determinações de cada composição e a temperatura de amolecimento Vicat foi determinada quando da penetração da agulha em 1 mm no corpo de prova.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas das quatro formulações de reciclado a base de polipropileno. É também avaliado o desempenho destas formulações em função dos três tipos de rosca utilizadas no seu processamento, além de verificar a influência da incorporação de aditivos.

5.2 Processabilidade

A Tabela (6), mostra os valores do Torque Médio (T) do processo em função da composição das formulações, bem como o seu comportamento no que se refere à influência do perfil de rosca.

Fica evidenciado que para todas as roscas, o torque decresce com a adição de lubrificante e plastificante na ordem:

PP/CaCO₃ > PP/CaCO₃/Lub. > PP/CaCO₃/Plast. > PP/CaCO₃/Lub./Plast.

Isto já era esperado visto que os lubrificantes atuam mais externamente auxiliando e processamento. Plastificantes por sua vez migram entre as cadeias, flexibilizando o material. A presença em conjunto do plastificante e lubrificante, provoca redução ainda mais acentuada no torque.

Tabela 6 - Torque médio das diferentes composições em cada rosca.

COMPOSIÇÃO	ROSCA	TORQUE (N.m)
PP/CaCO ₃	R ₁	22,5
	R ₂	---
	R ₃	---
PP/CaCO ₃ /Lubr.	R ₁	12,5
	R ₂	22,5
	R ₃	25,0
PP/CaCO ₃ /Plast.	R ₁	10,0
	R ₂	13,5
	R ₃	10,0
PP/CaCO ₃ /Plast./Lubr.	R ₁	3,0
	R ₂	7,5
	R ₃	7,5

No que se refere à influência do perfil de rosca, o torque para processar as composições foi menor na rosca R₁, ou seja, a rosca R₁ apresenta-se com menor torque em todas as composições implicando em menor consumo de energia.

5.3 Caracterização Térmica

A calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada na determinação dos polímeros presentes nas quatro formulações em estudo. As curvas DSC obtidas estão apresentadas a seguir.

As Figuras 10, 11, 12 e 13, mostram que as composições PP/CaCO₃, PP/CaCO₃/Plastificante PP/CaCO₃/Lubrificante, PP/CaCO₃/Plastificante/Lubrificante em estudo, são basicamente compostas de polipropileno. Isto fica evidenciado a partir dos valores dos picos de fusão 161,23°; 161,58°; 162,34°; 160,14°C apresentadas nas curvas DSC das respectivas formulações.

A contaminação por outros polímeros não foi detectado como pode ser comprovado pela ausência de outros picos de fusão nas curvas apresentadas.

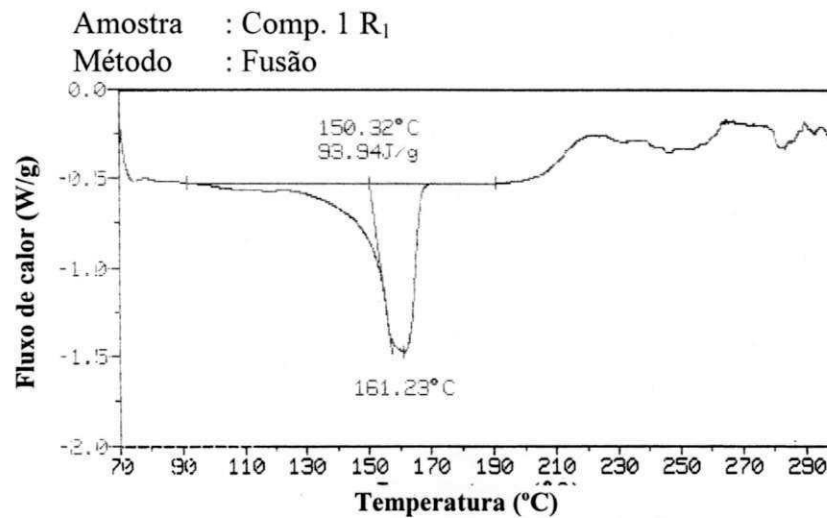


Figura (10) - Comportamento de fusão da composição PP/CaCO₃

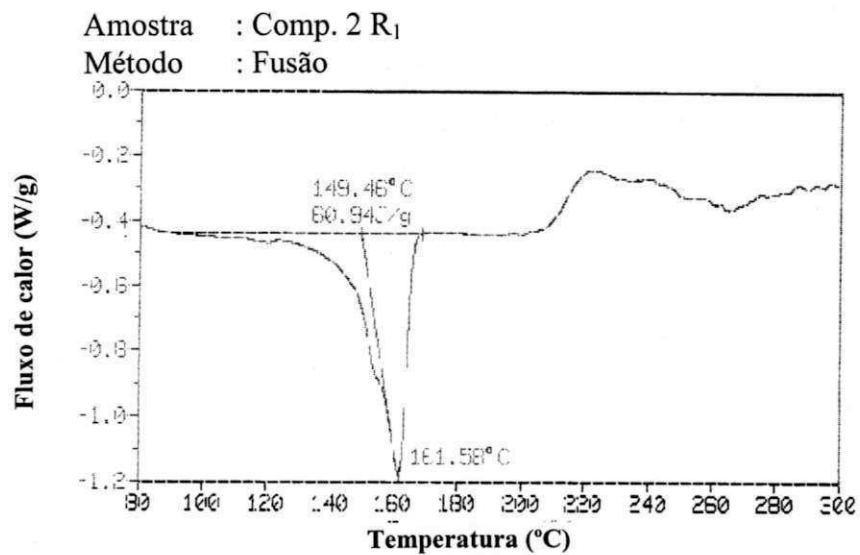


Figura (11) - Comportamento de fusão da composição PP/CaCO₃/PLAST.

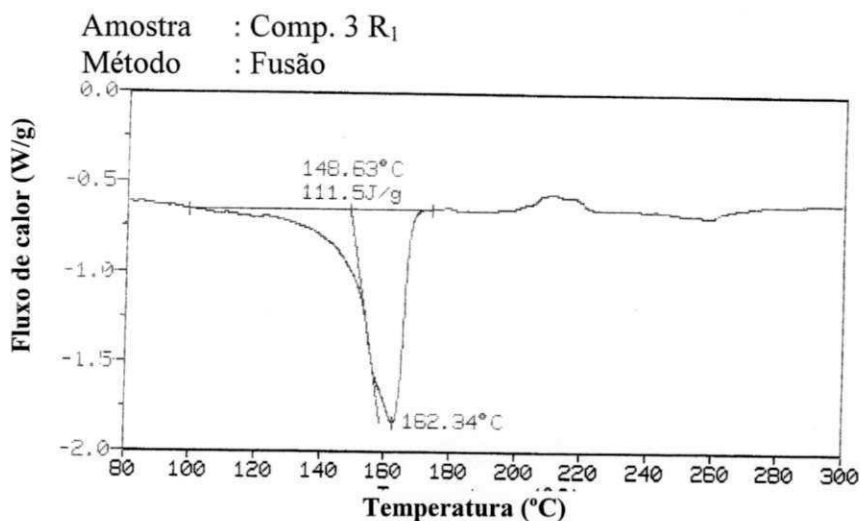


Figura (12) - Comportamento de fusão da composição PP/CaCO₃/LUB.

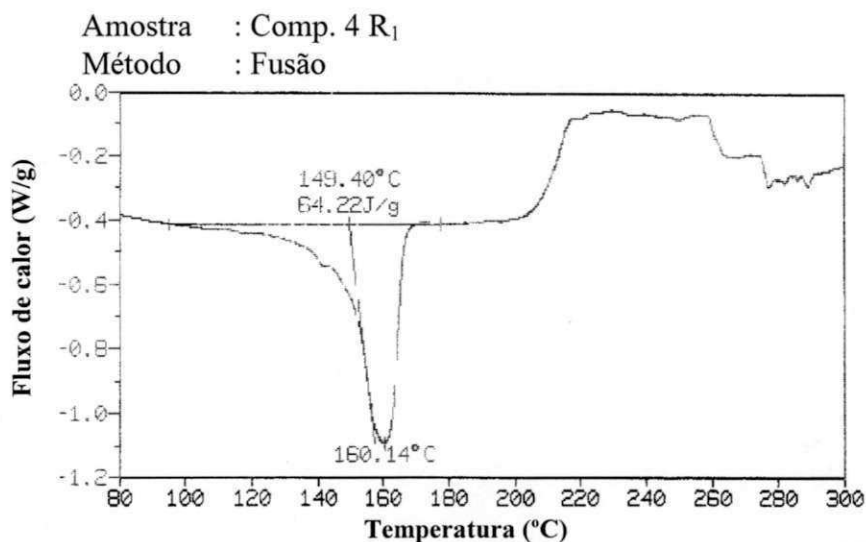


Figura (13) - Comportamento de fusão da composição PP/CaCO₃/PLAST/LUB.

Através das curvas de DSC, observa-se também que não houve variação na temperatura de fusão quando da adição do óleo de soja epoxidado, o que evidencia a não ocorrência do efeito plastificante na mistura.

Sendo assim, fica evidenciado que o óleo epoxi atuou como um lubrificante predominantemente externo devido a fraca resistência da ligação entre este o PP. E a cera de PE, como um lubrificante interno, porque sua similaridade química com a massa polimérica (caráter apolar) proporcionou ação predominantemente interna quase ideal para o PP.

Vale salientar que a lubrificação interna não foi tão pronunciada porque, a quantidade de cera for 10 vezes menor que a quantidade de óleo epoxi.

No entanto, mesmo considerando as quantidades e a similaridade química destes aditivos, manter-se-á a nomenclatura inicial de lubrificante (cera de PE) e plastificante (óleo epoxi).

5.4 Caracterização Mecânica

A influência dos perfis das roscas nas propriedades finais das formulações, bem como o efeito da incorporação de aditivos, foram determinados e os resultados obtidos, através dos testes de resistência à tração na ruptura, resistência a flexão, resistência ao impacto, alongamento na ruptura, módulo de flexão, módulo de elasticidade e dureza, são apresentados a seguir.

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas bem como alguns exemplos de curvas σ e ϵ para cada uma das formulações investigadas em função do tipo de rosca utilizado no seu processamento estão apresentadas no Anexo I. As Figuras (14) a (20), ilustram estas propriedades.

- ◆ Resistência à Tração na Ruptura (R_{trup}).

A Figura (14), mostra que a adição do lubrificante praticamente não afetou a R_{trup} da formulação à base de reciclado de PP. Isto já era esperado, visto que a função de um lubrificante é a de facilitar o processamento, melhorando as propriedades de fluxo e diminuindo a aderência entre a massa polimérica e a extrusora, segundo reportado por Blass (1988) e Gacher (1983). Sua absorção pelo polímero é limitada (lubrificante intrerno) ou nula (lubrificante externo) e portanto não exerce ação modificadora significativa nas propriedades poliméricas (PORDEUS - 1996, SANTOS - 1996).

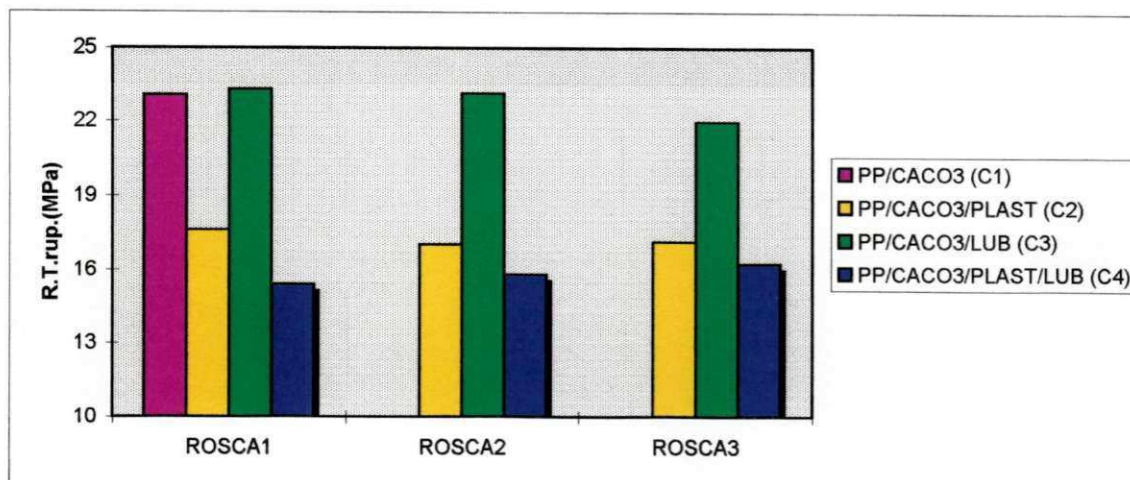


Figura (14) - Resistência à Tração na Ruptura das Composições em estudo.

Verifica-se também que a adição do plastificante levou a um decréscimo na R_{Trup} em todos os perfis de rosca utilizados. Tal resultado também era previsto já que plastificantes são miscíveis ou compatíveis com o sistema polimérico, diminuindo as interações intramoleculares e conseqüentemente, reduzindo a rigidez do sistema. (RABELLO - 1992).

Os resultados indicam ainda, que a adição de lubrificante e de plastificante levou aos menores valores de R_{Trup} do sistema investigado. Isto pode ser atribuído à combinação da redução das forças intermoleculares, causada pelo plastificante (o óleo epoxi), com o efeito de deslizamento das cadeias poliméricas, causado pelo lubrificante interno (a cera de PE).

No que diz respeito à influência do tipo de rosca empregado no processamento, os resultados indicam que, dentro do erro experimental, a R_{Trup} das formulações investigadas praticamente não foi afetada pela rosca utilizada.

◆ Alongamento na Ruptura (Along.)

A Figura (15) mostra que o alongamento na ruptura aumentou com a incorporação dos aditivos. O efeito da adição de lubrificante nesta propriedade, foi

pequeno enquanto que a adição de plastificante levou a aumentos significativos. Isto porque, como citado anteriormente, a atuação do lubrificante é mais externa enquanto que o plastificante é miscível ou compatível com o sistema, flexibilizando as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, permitindo que o alongamento na ruptura seja maior.

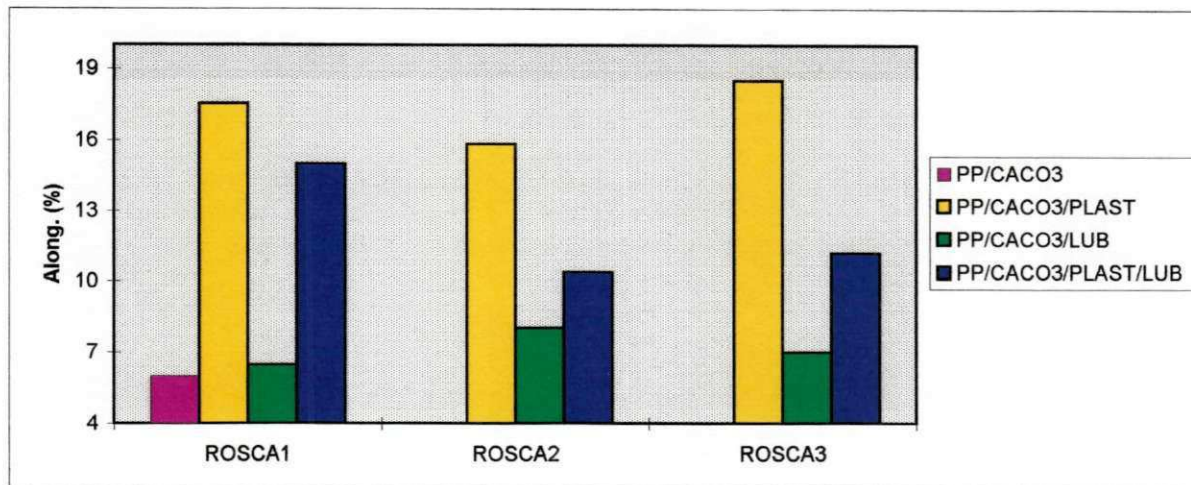


Figura (15) - Alongamento na Ruptura das Composições.

O alongamento na ruptura das formulações contendo ambos, plastificante e lubrificante, foi inferior ao das que utilizaram unicamente o plastificante como aditivo de processamento. Uma possível explicação para este fato é que o lubrificante interno utilizado (cera de PE) é pouco compatível com o PP, tendendo a fragilizá-lo, de modo que o alongamento desta formulação é um pouco inferior ao de que contém unicamente o plastificante.

O efeito das roscas empregadas durante o processamento no alongamento na ruptura das diversas formulações não é claro, pois cada formulação apresentou uma dependência distinta para esta propriedade em função da rosca empregada no processamento. No caso da composição aditivada com lubrificante, a ordem foi

$$R_2 > R_3 > R_1$$

Para a composição com plastificante, a ordem foi

$$R_3 > R_1 > R_2$$

e no caso da adição de ambos plastificante e lubrificante obteve-se

$$R_1 > R_3 > R_2$$

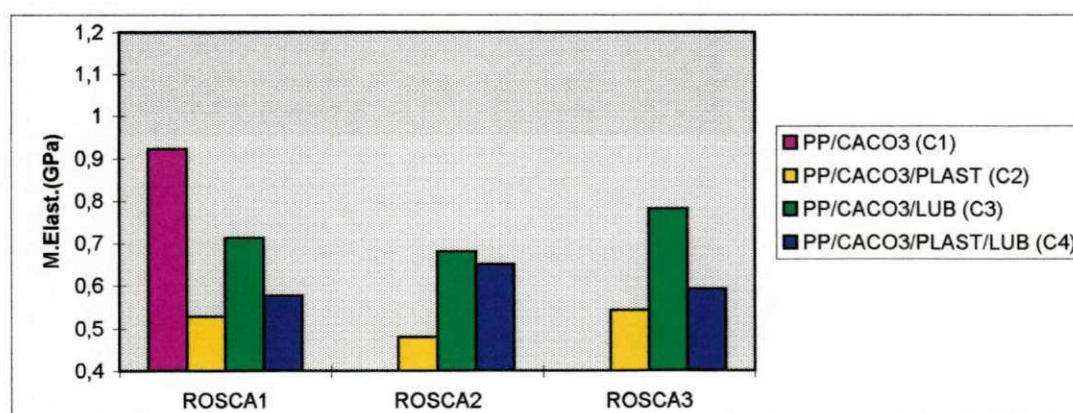
A composição que apresentou variação mais significativa nesta propriedade foi que contém ambos as auxiliares de processamento, i.e., plastificante e lubrificante.

◆ Módulo de Elasticidade (M.E)

A Figura (16), ilustra o comportamento do módulo elástico das formulações investigadas.

Nota-se que a incorporação de aditivos levou a um decréscimo nesta propriedade sendo a redução mais significativa pela incorporação de plastificante (estes dados estão de acordo com os obtidos para a R. Tração e Alongamento na Ruptura).

A menor redução no módulo foi obtida pela incorporação do lubrificante interno. Em geral, o módulo das formulações com plastificante e lubrificante foi equivalente ao obtido com aquelas contendo unicamente plastificante, o que reflete o modo



de atuação destes aditivos.

Figura (16) - Módulo de Elasticidade das composições.

O elevado módulo de elasticidade da composição PP/CaCO₃ deve-se ao CaCO₃; cuja rigidez limita a mobilidade da matriz polimérica. Os estudos realizados por SANTOS (1996) estão de acordo com os resultados aqui obtidos. Além disso, RAMOS (1994) relatou que o efeito final da inclusão de cargas minerais em matrizes termoplásticas é o de enrijecimento do material e conseqüentemente, um aumento no módulo.

Novamente o efeito do tipo de rosca utilizado no processamento não leva a conclusões claras. Dentro do erro experimental (14 - 15%), resultados equivalentes foram obtidos para cada formulação com as três rosca utilizadas.

◆ Resistência à Flexão (R_{flex})

A Figura (17) mostra que a resistência à flexão do composto não foi afetada pela adição do lubrificante, enquanto um forte decréscimo (quase 40%) foi observado quando da adição de plastificante.

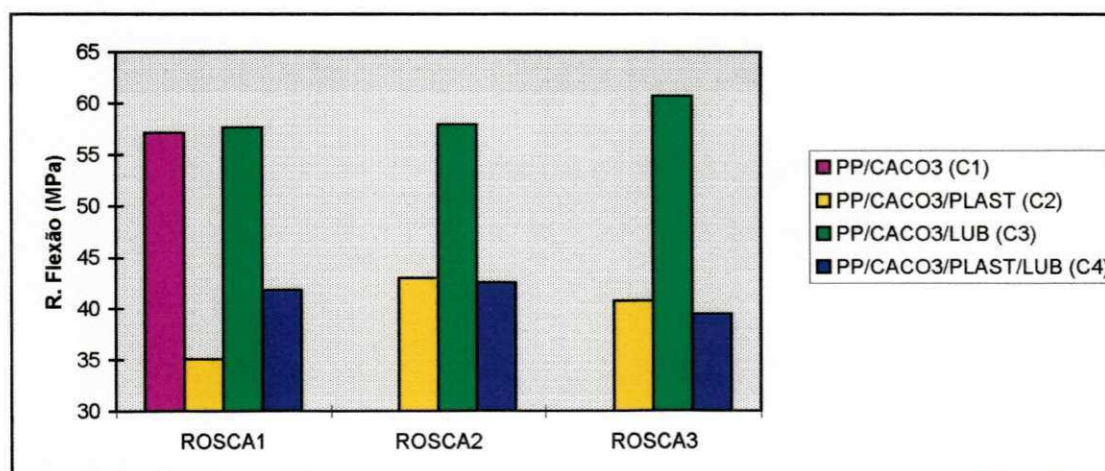


Figura (17) - Resistência à Flexão das diferentes composições.

De modo geral, a Resistência à Flexão dos compostos aditivados com plastificante ou pela combinação de plastificante e lubrificante foi equivalente. A exceção foi para as amostras processadas com a rosca (R₁) onde a amostra com plastificante teve resistência a flexão notadamente inferior à da aditivada com plastificante e lubrificante.

Em geral, os maiores valores de Resistência à Flexão foram obtidos para materiais processados na rosca de ventilação (R_2).

◆ Módulo em Flexão (Mf)

A Figura (18) ilustra o comportamento do módulo dos compostos em função dos aditivos incorporados e das roscas utilizadas no processamento. Fica evidenciado que tal como esperado, menores módulos foram obtidos para as formulações contendo plastificante ou a combinação de plastificante e lubrificante. Isto se atribuiu ao modo de atuação do plastificante discutido anteriormente.

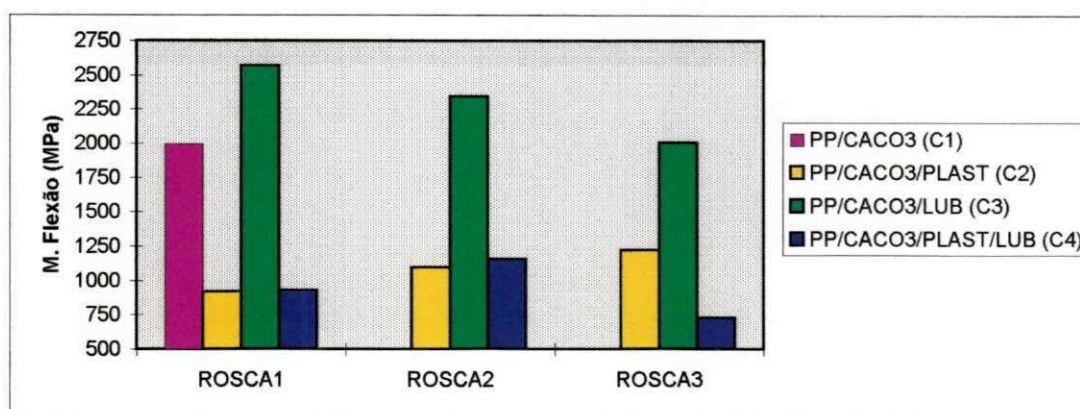


Figura 18 - Módulo em Flexão das composições.

No que se refere à influência da rosca, em geral, as roscas R_3 e R_2 foram as que proporcionaram menores módulos.

O aumento do módulo da composição contendo lubrificante em relação à formulação de base obtido com a rosca R_1 talvez pudesse ser atribuído à uma melhor dispersão da carga quando da adição do lubrificante interno. Este resultado, no entanto, não encontra respaldo no módulo elástico.

◆ Resistência ao Impacto

A Figura (19) mostra o comportamento das formulações, no que se refere à resistência ao impacto. Através deste gráfico, verifica-se que a incorporação dos aditivos

proporcionou um considerável aumento nesta propriedade. No caso da composição PP/CaCO₃, a baixa resistência ao impacto é resultado da adição de CaCO₃, porque, em geral, cargas rígidas, mesmo quando inativas, são concentradoras de tensão, favorecendo o crescimento de fissuras e conseqüentemente, diminuição da resistência ao impacto dos materiais e aumento da probabilidade de ocorrer fraturas. (RAMOS - 1994).

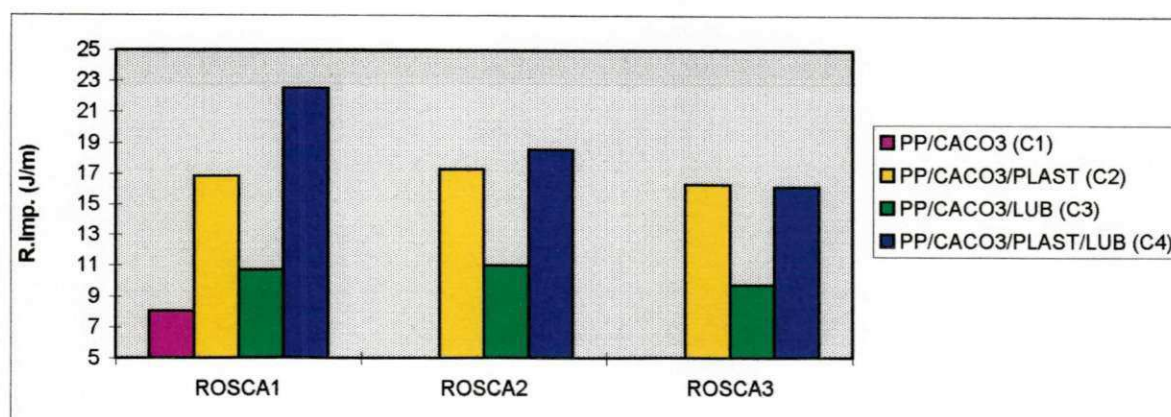


Figura (19) - Resistência ao Impacto das diferentes composições.

Tal como esperado, os aumentos mais significativos nesta propriedade, ocorreram com as composições contendo plastificante ou plastificante e lubrificante.

A influência do tipo de rosca usada no processo foi mais evidente para esta propriedade. De modo geral, a tendência observada foi

$$R_1 > R_2 > R_3$$

Em princípio, quanto melhor a dispersão e a adesão, maior a redução na resistência ao impacto. Considerando isto, os resultados indicaram que a mistura mais eficiente teria sido obtida com as roscas R₃ e R₂, respectivamente.

◆ Dureza

A Figura (20) ilustra o comportamento das quatro composições referente à Dureza. Pode-se observar que estes valores diminuiriam com a incorporação dos aditivos,

principalmente do plastificante, o qual promoveu a flexibilização das cadeias do material, decorrente do aumento do espaçamento molecular, e conseqüentemente a diminuição da dureza do material. A dureza dos compostos aditivados com lubrificante e plastificante foi equivalente

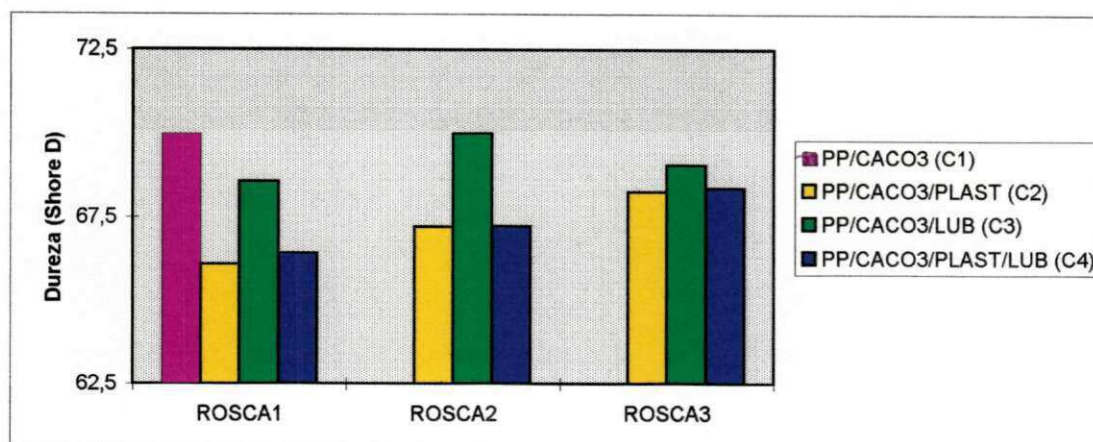


Figura (20) - Dureza das composições.

De um modo geral, obteve-se que a relação da dureza com os tipos de rosca utilizados no processamento decresceu na seguinte ordem:

$$R_3 > R_2 > R_1$$

Exceção feita à composição contendo lubrificante que apresentou maior dureza com a rosca R_2 . Este comportamento pode ser justificado pelo fato da rosca R_2 apresentar duplo estágio, o qual resultou numa maior homogeneização da mistura.

5.5 Caracterização Termomecânica

As amostras caracterizadas termomecanicamente foram as quatro formulações em estudo nos respectivos perfis de rosca utilizados. Nesta caracterização a propriedade avaliada foi a temperatura de amolecimento Vicat cujos resultados observados em duas amostras de cada composição estão apresentados na Tabela 7, a seguir:

Tabela (7) - Valores da Temperatura de Amolecimento Vicat das composições.

Composição		T _{médio} (°C)
(1) PP/CaCO ₃	R ₁	146,0
	R ₂	-
	R ₃	-
(2) PP/CaCO ₃ /Plast.	R ₁	141,0
	R ₂	142,0
	R ₃	141,5
(3) PP/CaCO ₃ /Lub.	R ₁	146,5
	R ₂	145,5
	R ₃	145,0
(4) PP/CaCO ₃ /Plast./Lub.	R ₁	143,0
	R ₂	143,5
	R ₃	143,0

onde T_{médias} corresponde a média entre duas amostras.

Os resultados indicam que a Temperatura de amolecimento Vicat das formulações investigadas decresceu na ordem: PP/CaCO₃ > PP/CaCO₃/Lubrificante > PP/CaCO₃/Plastificante/Lubrificante > PP/CaCO₃/Plastificante. Estes resultados podem ser interpretados em função da maior flexibilidade de matriz com a incorporação do plastificante. Cargas minerais enrijecem a matriz, dificultando a penetração da agulha e, conseqüentemente, aumentando a T de amolecimento Vicat (RABELLO - 1989 e PINTO - 1994). O lubrificante tem pouca ou nenhuma influência nesta propriedade, enquanto o plastificante, ao ser incorporado à matriz, eleva a mobilidade das cadeias e, portanto, leva a uma diminuição na T de amolecimento. Esperava-se que a T de amolecimento a composição contendo plastificante e lubrificante fosse equivalente ou inferior à daquele contendo unicamente o plastificante. Isto não foi observado e os motivos para que este não fosse o caso, não estão claros, pois o efeito da queda na temperatura de amolecimento

quando da adição do plastificante deveria também ser pronunciado na composição contendo ambos os auxiliares do processo.

Os resultados mostram que, tal como observado para outras propriedades investigadas, o perfil da rosca praticamente não influenciou esta propriedade; o que indica que não há grandes diferenças na qualidade de mistura obtida para as formulações processadas nas 3 roscas e nos equipamentos utilizados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

As propriedades de quatro formulações a base de uma mistura de PP - pós-consumo/ CaCO_3 foram determinadas em função do tipo de aditivo utilizado (óleo de soja epoxidado, cera PE ou uma mistura de ambos aditivos) e do tipo de rosca utilizada no processamento (padrão, de ventilação ou intensiva).

Os resultados obtidos mostraram que:

- A mistura polimérica pós-consumo, utilizada em todas as formulações investigadas, consistia de PP e não estava contaminada por outros materiais plásticos, segundo as técnicas de caracterização utilizadas (DSC);
- A adição de lubrificante interno (1% - cera de PE) ao sistema PP pós-consumo/ CaCO_3 não afetou significativamente sua resistência, alongamento e módulo e T de amolecimento, tendo ocasionado alguma melhora na resistência ao impacto e leve decréscimo na dureza;
- A adição de 10% de óleo de soja epoxidado ao sistema de base levou a um decréscimo significativo na resistência e módulo (em tração e em flexão), diminuição na T. amolecimento e dureza e a relevantes aumentos no alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Estes aditivos, segundo resultados de DSC, não teria ação plastificante e sim, estaria agindo como um lubrificante externo. A nítida influência deste aditivo nas propriedades acima mencionadas é atribuído ao seu elevado teor (10%) na formulação;
- A adição de plastificante e lubrificante à formulação de base levou ao mesmo comportamento observado para a composição contendo unicamente plastificante. Em geral, a formulação contendo ambos os auxiliares de

processo, se comparada àquela contendo unicamente plastificante, apresentou menor resistência à tração e em flexão, módulos elásticos em tração e em flexão e dureza, equivalentes, alongamento na ruptura levemente inferior, T. amolecimento Vicat ligeiramente superior e a maior resistência ao impacto, sobretudo quando processada com a rosca padrão (R_1);

- O efeito do tipo de rosca empregado no processamento das diferentes formulações nas suas propriedades, em geral, foi relativamente pequeno e sem uma tendência claramente definida dentro do erro experimental, que foi em média de 4% para R.Tração; 7,5% pelo Alongamento; 15% para Módulo de Elasticidade; 10% para R. Impacto; 2% para R. Flexão e 3% para Módulo de Flexão.

De modo geral, as formulações processadas na R_1 apresentaram resistência ao impacto superiores às das processadas com as outras roscas;

- A processabilidade de todas as formulações investigadas foi facilitada, isto é, um menor torque foi necessário para processá-las, quando a Rosca 1 foi utilizada na extrusão;
- Considerando os efeitos de energia gasta para o processamento e conjunto de propriedades mecânicas obtidas, melhores resultados foram obtidos para a formulação contendo ambos, plastificante e lubrificante, processados na R_1 . Visto que, neste caso, mesmo tendo a resistência mecânica decrescido em cerca de 30% pela adição dos auxiliares de processamento, a resistência ao impacto aumentou em quase 280%.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES

PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Avaliar as propriedades mecânicas do material reciclado quando submetido a extrusão em máquina industrial, cujo tempo de residência é maior;
- Comparar as propriedades do material reciclado extrusado em mono-rosca com o extrusado em dupla-rosca;
- Verificar a dispersão da carga para as diferentes roscas e as diferentes formulações através da Caracterização Microscópica;
- Testar outros tipos de carga, avaliando os diferentes graus de agregação, propriedades e efeito de mistura;
- Variar a formulação do reciclado com tipos e teores diferentes de plastificantes e lubrificantes e avaliar seu desempenho;
- Utilizar outros tipos de reciclado como polímero base e verificar seu desempenho mais detalhadamente;
- Investigar as propriedades a longo tempo (propriedades de envelhecimento) das diferentes formulações;
- Avaliar a viabilidade econômica da utilização de outros tipos de reciclados e definir suas possíveis aplicações;
- Estudar as propriedades do material reciclado moldados por injeção;
- Estudar mais detalhadamente o comportamento reológico do material reciclado em questão;

- Determinar a resistência à tração no escoamento por esta propriedade ser mais significativa no desempenho em serviço do material.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWOLE, A. A.; DACKSON, K.; WOLKOWICZ, M. D. Response Surface Modeling in Compounding Recycled Polyolefinic Blends. Antec, (3044 - 3049), 1994.

AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços em sua Estabilização de Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul./Set - 1992.

ALCÂNTARA, R. L. Propriedades Mecânicas de Materiais Reciclados à Base de Poliolefinas - Um Estudo Preliminar. Campina Grande, UFPB - 1995. 91 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

ALLBEE, n. Plastics Recycling: Becoming a Reality Plastics Compounding, p. 32-37, 1993.

BARRAKOS, G.; MITSOULIS, E.; TZOGANAKIS, C.; KAJIWARA, T. Rheological Characterization of Controlled - Rheology Polypropylenes Using Integral Constitutive Equations. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 59, (543/556), 1996.

BARTOLI, J. R.; WOOD, A. K. The Lubricating Effects of Polymer Melts in Single - Screw Struders. Anais: II Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, Vol. 2 (pp. 653-658), 1993.

BOLLAND, J. L. & GEE, G. - Trans. Faraday Society nº 42, pg. 236-252, 1946.

BONELLI, C. M. C.; PACHECO, E. B. A. V.; VILHENA, A. T.; MANO, H. B. Avaliação da Temperatura de Processamento de Poliolefinas Recicladas provenientes do Lixo Urbano. Apostila do Encontro de Iniciação Científica da Escola de Química, Instituto de Macromoléculas, UFRJ-RJ, 17 - 21 de agosto, 1992.

BOUTAHAR, K; CARROT, C.; GUILLET, J. Polypropylene During Crystallization from the Melt as a Model for the Rheology of Molten - Filled Polymers. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 60 (103-114), 1996.

BRUMHARDT NETO, R.; PAOLI, M. A. Mechanical Degradation of Polypropylene: Effect of UV Irradiation. Polymer Degradation and Stability, Vol. 40 (59/64), 1993.

CASTELLANOS, O. L. Reciclado de Los Materiales Plásticos. 'Revista Plástico Moderno nº 317, (527/536), 1982.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem - Informativo Técnico nº 22, abril, 1995.

CHANG-SIK H. H. DONG PARK; YOUNGKYOO K. SOON-KI K.; WON-JEI CHO. Compatibiliser in Polymer Blends for the Recycling of Plastics Waste. I - Preliminary Studies on 50/50 Wt % Virgin Polyblends. Polymer Advanced Technologies, Vol. 7, nº 5/6, (483-492), 1996.

CHEREMISINOFF, N. P. Polymer Mixing and Extrusion Technology. Ed. Marcel Dekker, Inc. 1987.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). Informativo Técnico nº 21, fevereiro, 1995.

CROSH, K.; MAITI, S. N. Mechanical Properties of Silver Powder - Filled Polypropylene Composites. Polymer Science, Vol. 60 (pp. 323-331), 1996.

CURRY, J.; KIANNI, A. Compounding Recycled PET into Impact Resistant Plastics. Plastics Engineer, Vol XLVI (37/39), nº 11, 1990.

CHEREMISINOFF, N. P. Polymer Mixing and Extrusion Technology. Ed. Marcel Dekker, Inc. 1987.

DEALY, J. M. Reometers for Molten Plastics Van Nostrand Reinhold Company USA Chapter 1 (11-12), 1982.

DELGADO, R. A. Extrusion de Plasticos - Teoria e Equipos - Parte I. H. Blume Ediciones, 1977.

DIRADDO, R. W.; PECORA, L., GARCIA, A.; INCH, J. I. Recycling of Polyolefins in Blow Moulding. Anec, (1004/1009), 1994.

EHRICG, R. J. *Plastics Recycling - products and process*. Hanser Publishers, New York - 1992.

ELDAROV, E. G.; MAMEDOV, F. V., GOLDBERG, V. M.; ZAIKOV, G.E. A Kinetic Model of Polymer Degradation During Extrusion. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 51, (271-279), 1996.

FRANK, H. P. Some Oxidation Characteristics of Polypropylene. *Journal Polymer Science Symposium*, n° 57 (311/318), 1976.

FRANKLIN, W. E.; SAUER, B. J. *Recycling of Materials in Municipal Solid Waste - A view to the Year 2000*. Antec, (3504 - 3508), 1995.

GACHTER, R.; MULLER, H. *Plastics Additives Handbook*, 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich Vienna, New York, 1985.

GOLDBERG, V. M.; ZAIKOV, G. E. *Polymer Degradation Stability*. Vol. 19 (p. 201), 1987.

GOLDBERG, V. M.; ZAIKOV, G.E. Chemical Transformations of Polymers During Processing. *Intern. Journal Polymeric Mater* . Vol. 31 (1-39), 1996.

GUERRICA, G.; ECHEVARRÍA, J. I. Effects of Reprocessing Conditions on the Properties of Unfilled and Tale - filled PP. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, 1996.

GUPTA, V. B.; BHUVANESH, Processability and Properties of Yarns Made from Polypropylene Containing Small Amounts of Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 60 (pp. 1951-1963), 1996.

HARRIS, M. G. The Physical Properties and Effects of Volymeric Contamination of Post-Consumer Recycled High Density Polyethylene. Houston, 672 - Polyolefins VII RETEC, 1991.

HAGE, Jr. E. *Compósitos e Blendas Poliméricas*. Instituto Latino Americano de Tecnologia. Campinas-SP, 1989.

HEGBERG, B.A.; BRRENNIMAN, G.R.; HALLENBECK, W.H. *Mixed Plastics Recycling Tecnology*, 1992.

HENNINGER, W.; DRAKE, F. SITEK. *The Role of Processing Stabilizers in Recycling of Polyolefins*, 1995.

HERBST, H.; HOFFMANN, K.; PFAENDNER, R.; SITEK, F. *Restabilization Produces High Quality Recycled Polyolefins*. Carl Hanser Verlag, Munich. *Kunststoffe German Plastics*, (p. 82), 1992.

ISHIDA, H. Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites. Elsevier, New York, (pp. 467), 1988.

JANCAR, J.; JARDSLAV, K. Yield Behavior of PP Filled With CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. I - "Zero" Interfacial Adhesion. Polymer Engennering and Science. Vol. 30, n° 12, 1990.

JARVELA, P.; SHUCAI, L. Dinamic Mechanical Properties and Morfologh of PP/Meated PP Blend. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 68 (pp. 813-826), 1996.

JOHNSON, K. C. The Effect of Polypropylene Contamination on the Properties of Blow Molded, Recycled HDPE Bottles. University of Massachusetts, Lowell Massachusetts, (3732-3737) - Antec, 1995.

KRAIT, K. Recycling of Unsorted Plastic Waste by Newl Solid - State Shear Extrusion Pulverization Process. Antec, (2066 - 2070), 1995.

LA MANTIA, F. L., Recycling of Heterogeneous Plastics Wastes: I - Blends With Low-density Polythylene. Polymer Degradation and Stability, p. 37145-37148. Palermo - Italy, 1991.

LEIDNER, J. Plastics Waster Recovery of Economic Value. Polymer Preprints, Vol. 24, n° 2, 1983.

LONG, Y.; TIGANIS, B. E.; SHANKS, R. A. Evaluation of Recycled PP/Rubber/Talc Híbridos. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 58 (pp. 527-535), 1995.

LUPATOV, Y. S. "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites". H. ISHIDA, Ed. Elsevier Science, New York - 1988 (pp. 227-237). "Controlled Interphases in Composite Materials". H. Ishida Ed. Elsevier Science, New York, (pp. 599-611), 1990.

MACHION, P.; SIMIELLI, E. Informações Gerais sobre Polipropileno - Apostila Interna da Polibrasil S/A, 1980.

MANO, E. B.; OLIVEIRA, C.M.F., PACHECO, E.B.A.V. Recuperação de Plásticos do Lixo Urbano. *Jornal de Plásticos*, Rio de Janeiro-RJ, abril, nº. 794-795, 1991.

MANO, E. B. Recuperação de Refugos de Plásticos e Borrachas (Parecer Técnico), UFRJ/IMA, 1984.

MASON, J. W. Detection and Quantitation of Degradation in Recycled Thermoplastics Using the STA/FTIR Technique. *Antec*, (2935 - 2936), 1994.

MAITI, S. N.; MAHAPATRO, P. K. Mechanical Properties of iPP/CaCO₃ Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 43 (pp. 3101-3110), 1991.

Mc. EVOY, R. L.; KRAUSE, S. Interfacial Interactions Between PE, PP and Some Ethylene - Containing Copolymers. *Macromolecules*, Vol. 29 (pp. 4258-4266), 1996.

Mc. MURRER, M. Assessing a Polymer's Recyclability *Plastics Comp. Supp.*, p. 14-15, nº 06, Vol. 13, 1990.

MIRANDA, V.; LAI, F. S.; TERDINAND, R. L. Recycling of Painted Modified Polypropylene Auto Bumpers by Melt Filtration. *Antec*, (2888/2892), 1994.

MORALES, R. A.; MULLER, A. J.; VELARDE, A.; FEIJOO, J. L. Processing - Morphology Relationship in PS/LLDPE Blends. II Simpósio Ibero-Americano de Polímeros (SIAP), Gramado, Vol. II (pp. 677-679), 1994.

MORRISON, R. T., BOYD, R. N. *Organic chemistry*, 3ª edição, Allyn & Bacon INL, Toronto, 1976.

MORTON JONES, D. H. *Polymer Processing*, 3ª edição, London, New York, 1989.

NASCIMENTO, C. C. F. Efeito Nucleante de Cargas Minerais na Cristalização Dinâmica do Polipropileno Isotático, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Campina Grande/PB: UFPB, 114p, 1997.

NIR, M. M. Implications of Post-Consumer Plastics Waste - Part. One. *Plastics Engineer* XLVI, nº 09, p. 29-53, 1990.

NOSKER, T. J.; RENFREE, R. W.; VAN NESS, K. E. Refined Commingled Processing of Post-Consumer Plastic - Blends from a all Regid Plastic Container Collection System. Antec, (2881/2887), 1994.

OLABISI, R. Polymer - Polymer Miscibility. Academic Press, New York, 163, 1979.

PIAZI, J. C.; FARIA, Jr. S.L.P. Divisão de Assistência Técnica - Polialden Petroquímica S.A., 1989.

Polímeros - Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira de Polímeros, Ano II, outubro/dezembro, 1992.

PORDEUS, E. C. L. Caracterização Mecânica de Misturas de Poliolefinas Recicladas à Base de Polipropileno para Aplicações em Tubos para Água e Esgoto, Relatório de Iniciação Científica, Campina Grande/PB: UFPB-CCT, Agosto, 1996.

PUKANSZKY, B. Effect of Interfacial Interactions on the Deformation and Failure Properties of PP/CaCO₃ Composites. New Polymeric Mater, Vol. 3, nº 3 (pp. 205-217), 1992.

RABELLO, M. S. Comportamento Físico de Compósitos Polipropileno/Atapulgita - Um Estudo Comparativo, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Campina Grande. UFPB, 100p, 1989.

RABELLO, M. S. Aditivção de Polímeros. Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, 1992.

RAMOS, S. M. L. S. Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à Base de Polipropileno Moldados por Injeção. Dissertação de Mestrado Engenharia Química, Campina Grande - UFPB, 104p, 1994.

RAUWENDAAL, CS. Polymer Extrusion. 3ª edição. Hanser Publishers, Munich, New York, 1994.

RODRIGUEZ, Y. R.; ISHIDA, H. Effect of Surface Treated Fillers on the Flow Behavior and Morphology of an Immiscible Blend. Sistem: Polycarbonate/Polypropylene. Macromolecules Symposium, nº 104 - (89-111), 1996.

SANTOS, Z. I. G. Influência da Incorporação de Cargas Minerais Regionais em Compostos de Polipropileno (Reciclados) para Aplicação em Água e Esgoto. Deptº Engª de Materiais. Relatório de Iniciação Científica, UFPB-CCT, Campina Grande/PB, agosto, 1996.

SADRMOHAGHEGH, C.; SCOTT, G.; SETUDEH, E. Recycling of Mixed Plastics - The Plastics Waste Problem. Polymer Plastics Technology, Enginier, (149/185), 1985.

SCHODENBERG, G. E. A Study of tUltra-violet. Degradation Embrittlement of Polypropylene Polymer Drukkdlectielf Luna Negre V., 1988.

SCHADLER, L. S.; GEBRAN, R.; SUNG CHUL, P., GLEASON, M. Improving the Stiffness of Commingled Thermonoplastics. Philadelphia, PA, All of Drexel University - Antec, p. 3752-3756, 1995.

SCHWARZ, L. B. "Reciclagem de Plásticos - Aspectos físicos, mercadológicos e de meio ambiente". V Congresso Brasileiro de Petroquímica. Rio de Janeiro-RJ, 1992.

SHANER, B. E. Os Efeitos dos Estabilizadores U. V. no Polietilene Alta Densidade Reciclado Pós-Consumo. Antec, (4218 - 4220), 1995.

TIGANIS, B. E.; SHANKS, R. A.; LONG, Y. Effects of Processing on the Microstructure, Melting Behavior, and Equilibrium Melting Temperature of Polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59, nº 4 - (663-671), janeiro, 1996.

VAILLANT, D.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J. Stabilization of Isotactic Polypropylene - Problems Bound to the Interactions of Stabilizers With Pigments and Fillers (pp. 609-652). - 1996.

VALENTIA, A.; LA MANTIA, F. P. Recycling of Polymer Waste: Part II - Stress degraded polypropylene. Polymer Degradation Stability, Vol. 20, p. 63-73, 1988.

VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P.; Polymer Degradation Stability, Vol. 19, 135, 1987.

VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P.; Polymer Degradation Stability, Vol. 20, 63, 1988.

VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P.; CURTO, D. Blends of Nylon 6 With a Polypropylene Functionalized by Photooxidation. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, 865/873, 1990.

XANTHOS, M.; GRENCI, J.; PATEL, S. DEY, C. J., DAGU, S. S. Thermoplastics Composites from Maleic Anhydride Modified Post-Consumer Plastics. *Polymer Composites*, Vol. 16, n° 3, june,1995.

WADER, F. W. Seminário Internacional de Reciclagem de Plásticos - Reaproveitamento de Plásticos: Um Desafio Global. São Paulo, 1990.

WANG, Y.; HUANG, J. Single Screw Extrusion Compounding of Particulate Filled Thermoplastics: State of Dispersion and Its Influence of Impact. Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, (1779 - 1791), 1996.

WANG, Z. Toughening and Reinforcing of Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 60 (2239/2243), 1996.

WAKE, W. C. *Filler for Plastics* Illife, London, 1971.

WEEKS, T.; ZORLU, M.; Mc. COY, J. D.; DEPORTER, J.; CURRO, J. Analysis of Polyolefin Blends by Differential Scanning Calorimetry: Detectability of Polypropylene in HDPE - PP Blends. *Antec*, (2281 - 2283), 1994.

WILCZYNSKI, K. A Computer Model for Single - Serew Plasticating Extrusion. *Polymer Plastics Technology Engineering*. Vol. 35, n° 03 (pp. 449/477), 1996.

WOGROLY, E. *Plastics Recycling Advances in Materials Tecnology: Monitor*, Vol. 18 (1/50), 1990.

WOLFF, K. J. F. A Tecnologia Moderna de Fabricação de Compostos Utilizando Extrusoras. V Seminário Técnico de Polímeros, Salvador/BA, 1988.

YAN L.; TRUSS, R. W. Study of Dispersion Morphologies of Isotactic Polypropylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Scanning Electron Microscopy. *Journal of Polymer Science*, Vol. 60 (pp. 1461-1473), 1996.

ANEXO 1

CURVAS DE TENSÃO DEFORMAÇÃO

ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : Composição 1
 REFERENCE 2 : rosca 1
 REFERENCE 3 : corpo de prova 22
 DATE TESTED : 09-08-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 13.65 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	MAXIMUM FIBRE SECANT STRESS & 5 mm MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)
1	1.7480	197.28	0.0000	5.5908	0.0000	0.0052
0.0723			139.59			

(MPa) 54,82.

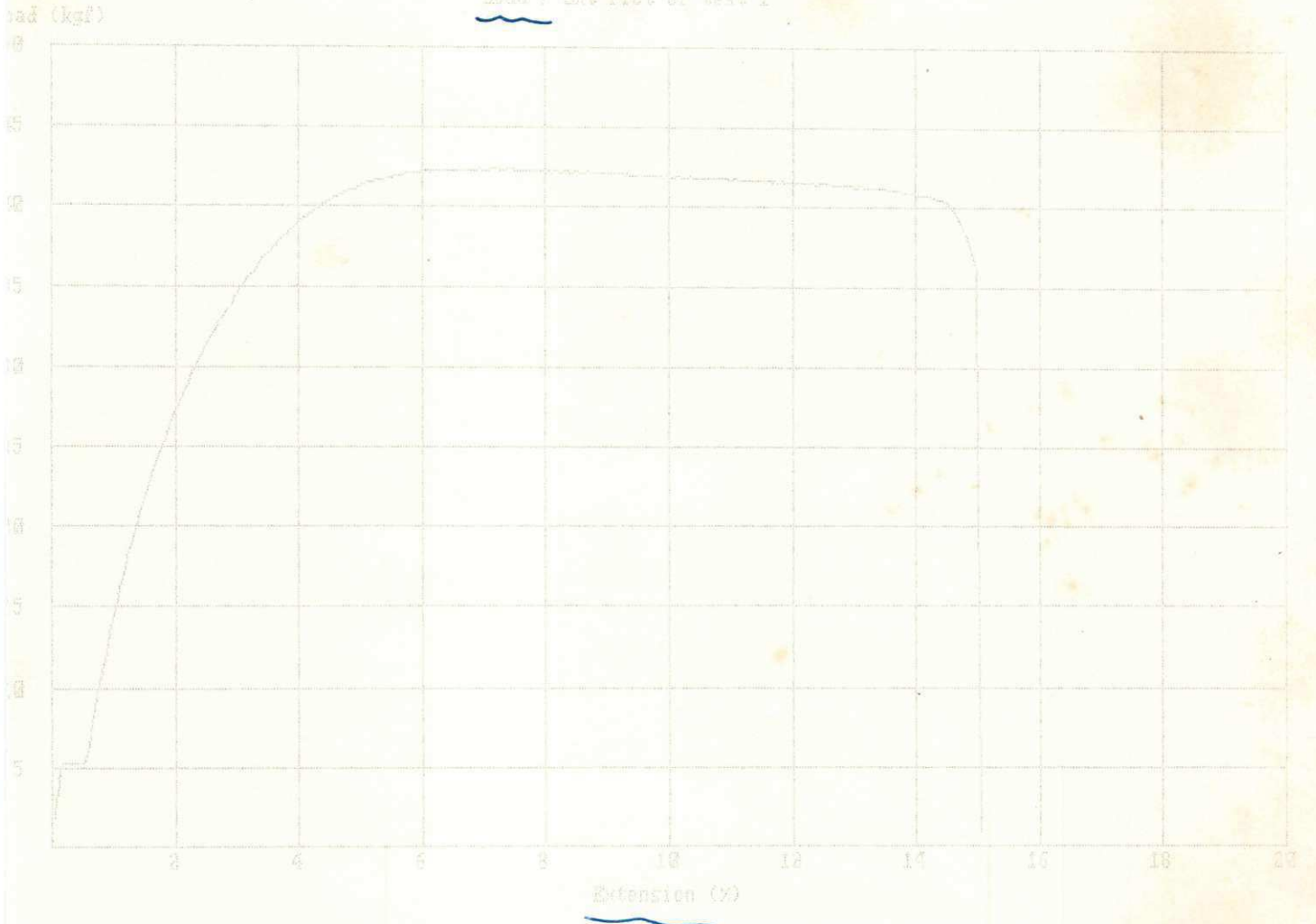
Load / Deflection Plot of test 1



no-3
no. 1
no. 2

comparative 2
no. 1
cp - 3

Load / Ext Plot of test 1



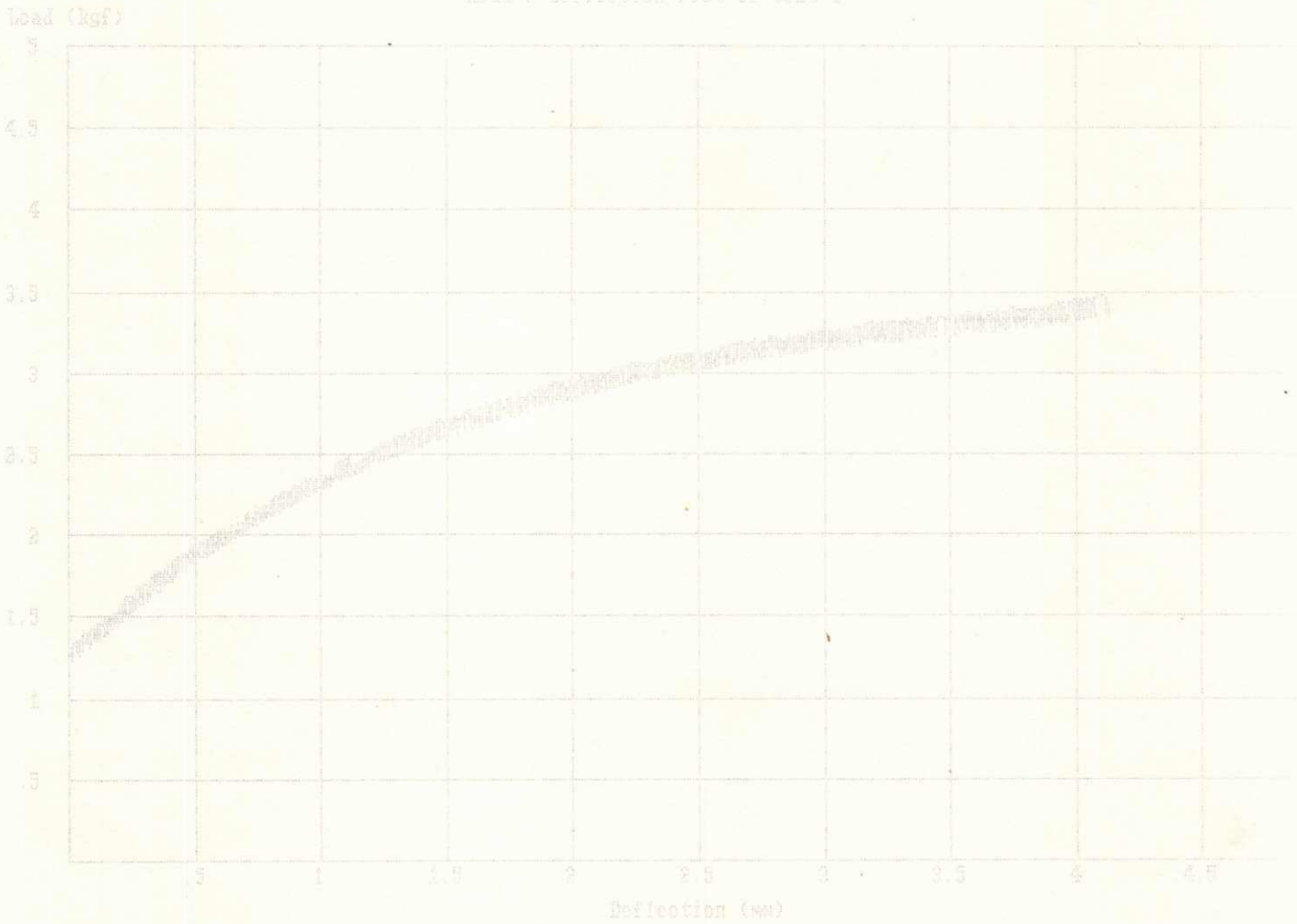
ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : COMPOSICAO 2
 REFERENCE 2 : rosca 3
 REFERENCE 3 : corpo de prova 18
 DATE TESTED : 31-07-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 13.75 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	MAXIMUM FIBRE STRESS @ 5 mm (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	MAXIMUM STRAIN (mm/mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	SECANT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)
1	1.5840	0.0000	3.9340	1.9261	0.0033	0.0592	101.88	118.80

Load / Deflection Plot of test 1



19) a mão: *[Handwritten signature]*

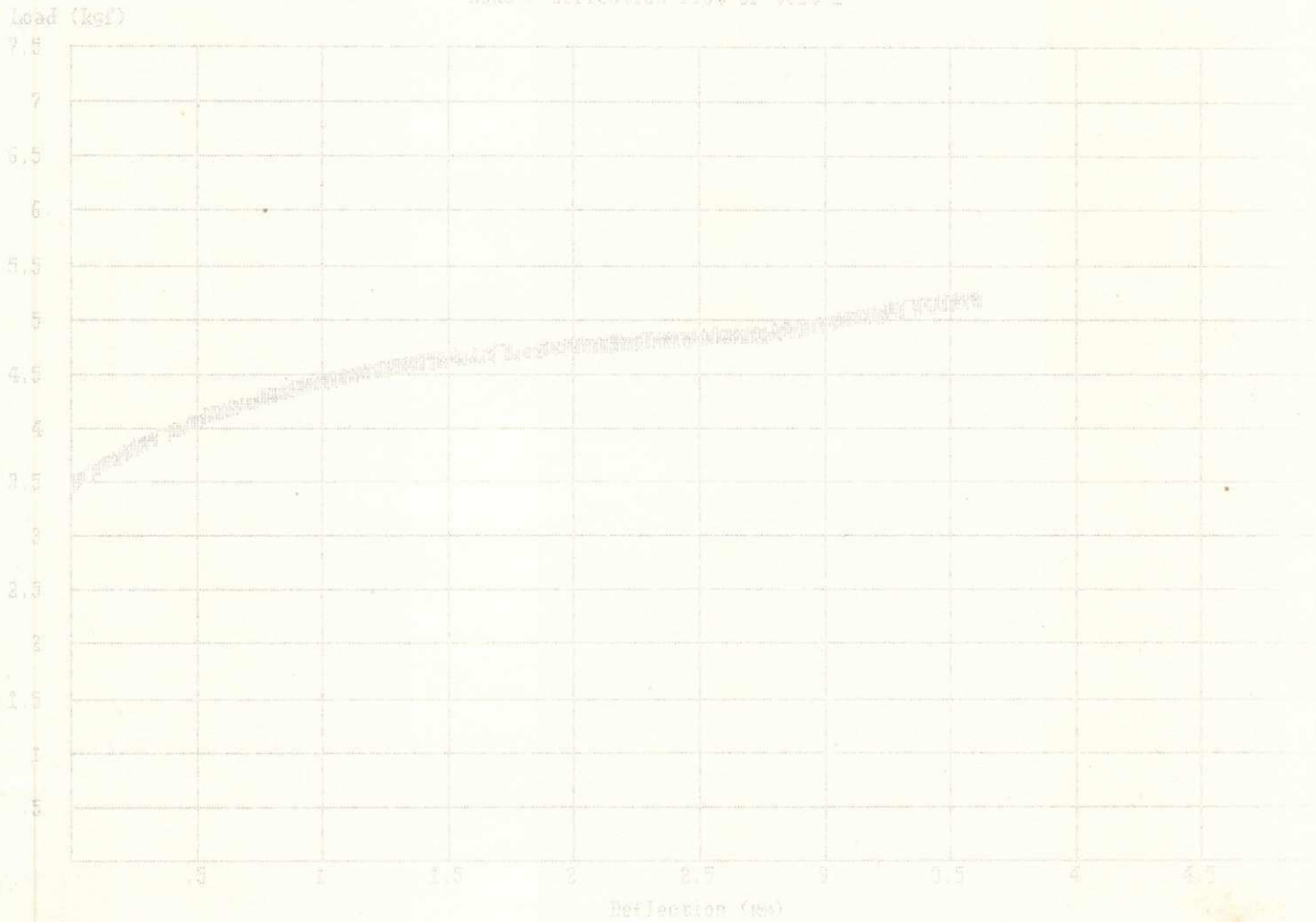
ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : COMPOSICAO 3
 REFERENCE 2 : rosca 1
 REFERENCE 3 : corpo de prova 13
 DATE TESTED : 31-07-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 14.3 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	MAXIMUM FIBRE STRESS @ 5 mm (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	MAXIMUM STRAIN (mm/mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	SECANT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)
1	1.6490	0.0000	5.6949	3.0000	0.0063	0.0531	2 66.527	161.72

Load / Deflection Plot of test 1



ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : COMPOSICAO 3
 REFERENCE 2 : rosca 1
 REFERENCE 3 : corpo de prova 14
 DATE TESTED : 31-07-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 15 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	MAXIMUM FIBRE STRESS @ 5 mm (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	MAXIMUM STRAIN (mm/mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	SECANT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)
----------	----------------	---	---	---	---	------------------------	---	--

ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

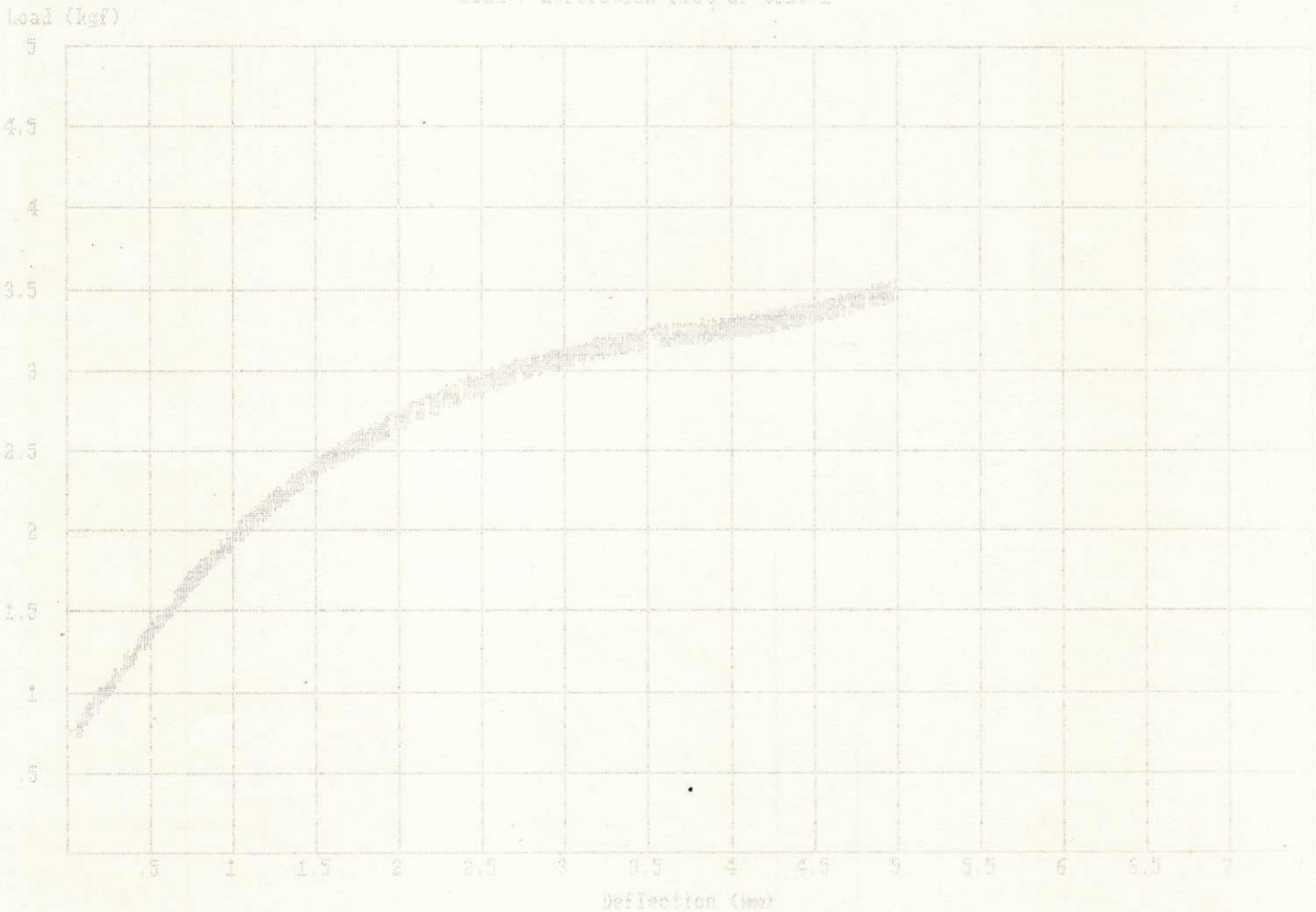
REFERENCE 1 : COMPOSICAO 4
 REFERENCE 2 : rosca 1
 REFERENCE 3 : corpo de prova 19
 DATE TESTED : 02-08-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 13.95 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	MAXIMUM FIBRE STRESS @ 5 mm (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	MAXIMUM STRAIN (mm/mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	SECANT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)
1	1.6300	4.2360	4.3965	0.0000	0.0032	0.0723	94.527	95.642

43,11

Load / Deflection Plot of test 1

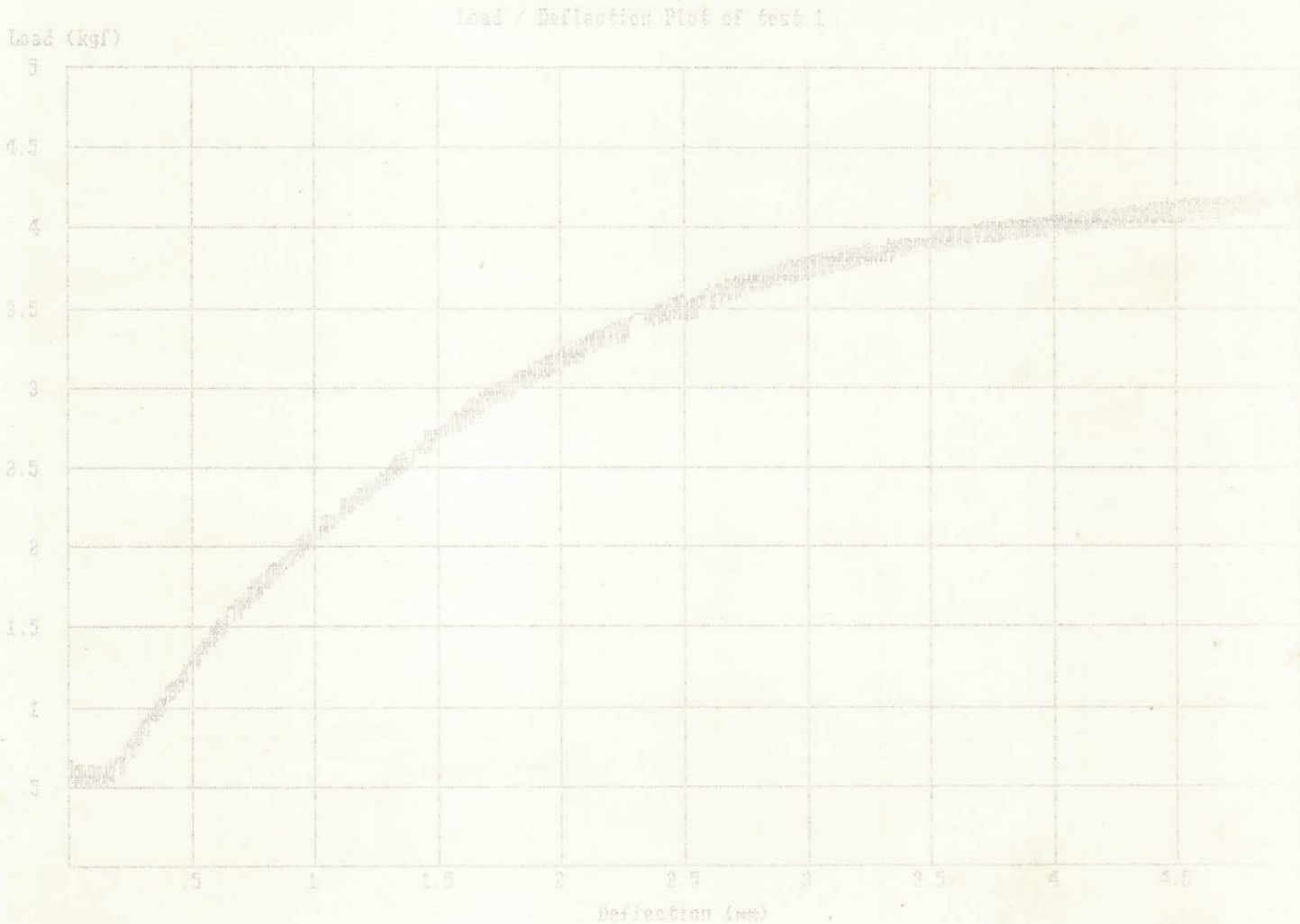


ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : COMPOSICAO 4
 REFERENCE 2 : rosca 2
 REFERENCE 3 : corpo de prova 20
 DATE TESTED : 02-08-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 13.95 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	MAXIMUM FIBRE STRESS @ 5 mm (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEX OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	MAXIMUM STRAIN (mm/mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	SECANT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)
1	1.6780	0.0000	4.8842	0.0000	0.0037	0.0727	119.29	103.67



ASTM D790 FLEXURAL TEST RESULTS

REFERENCE 1 : Composiao 4
 REFERENCE 2 : rosca 3
 REFERENCE 3 : corpo de prova 20
 DATE TESTED : 03-08-96
 TEST SPEED : .8 mm/min

SPAN : 50 mm
 WIDTH : 14.3 mm
 SUPPORT SPAN : 26 mm
 GIVEN STRAIN : 5 mm
 YIELD OFF SET : .2 %
 SECANT STRAIN : 2 mm

TEST No.	THICKNESS (mm)	TANGENT MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	MAXIMUM FIBRE SECANT STRESS a 5 mm MODULUS OF ELASTICITY (kg/mm ²)	FLEXURAL STRENGTH (kg/mm ²)	FLEXURAL YIELD STRENGTH (kg/mm ²)	.2 % FLEXURE OFFSET YIELD STRENGTH (kg/mm ²)
1	1.6870	175,440	0.0000	3.7886	0.0000	0.0000

Load / Deflection Plot of test 1



a deformação registada no computador chegar a 5mm, porém
 qdo se pede impressãõ este diminui

R.T. Ruptura (M.Pa)**R₁: 23% ↓ L**

	ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	L/PL 33% ↓
PP/CACO3 (C1)	23,059286	3%	0		0	0,642776	0	0	
PP/CACO3/PLAST (C2)	17,62	2%	17,04353	3%	17,1515	5%	0,3259306	0,802239	0,773863
PP/CACO3/LUB (C3)	23,295556	2%	23,1525	4%	21,98	4%	0,4406561	0,910255	0,851379
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	15,4	4%	15,815	4%	16,2509	2%	0,6752671	0,561649	0,384642

ALONGAMENTO(%)**AI: 321% ↑ PL**

	ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	L/PL 272% ↑
PP/CACO3	14%	5,995	4,1%	0	0	0,8482539	0	0	
PP/CACO3/PLAST	9,3%	17,544444	10,30%	15,82063	3,13%	18,5133	1,6269766	0,651137	0,58046
PP/CACO3/LUB	13,14%	6,4666667	7,21%	8,041429	8,0%	7,00357	0,8509553	0,584392	0,563364
PP/CACO3/PLAST/LUB	2,73%	15,002857	7,71%	10,37889	4,74%	11,179	0,4146811	0,802456	0,525515

MÓDULO DE ELASTICIDADE(G.Pa)**Mód. 42% ↓ PL**

	ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	37% ↓ PL/L
PP/CACO3 (C1)	15,21%	0,9228571	0		0	0,1401883	0	0	
PP/CACO3/PLAST (C2)	14,53%	0,5276923	14,20%	0,479444	14,07%	0,54308	0,0768281	0,068468	0,0762
PP/CACO3/LUB (C3)	12,08%	0,7122222	16,03%	0,68	15,00%	0,78133	0,0862812	0,109545	0,117648
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	12,13%	0,5773333	10,77%	0,65	12,12%	0,59364	0,0705556	0,076012	0,072149

r_1	Valor	r_2	r_3
C ₁	0,92 ± 0,14 (15%)	-	-
C ₂	0,53 ± 0,08 (15%)	0,48 ± (13%)	0,54 (15%)
			≈ 15%
C ₃	0,71 ± 0,07 (13%)	0,68 ± (16%)	0,78 (15%)
C ₄	0,58 ± 0,07 (12%)	0,65 ± (12%)	0,59 (12%)

RESISTÊNCIA AO IMPACTO (j/m)

RI: 209% ↑ PL

		ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	279% ↑ PL/L
PP/CACO3 (C1)	21,32%	8,0445385	-	0	-	0	0,9061037	0	0	
PP/CACO3/PLAST (C2)	16,58%	16,83485	6,14%	17,27192	9,39%	16,2957	2,7937213	1,060858	1,531303	
PP/CACO3/LUB (C3)	10,68%	10,67538	6,64%	10,98842	11,11%	9,7179	1,1432568	0,727698	1,08536	
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	7,33%	22,495608	7,77%	18,58578	10,50%	16,1008	1,654368	1,442822	1,689692	

RESISTÊNCIA A FLEXÃO (MPa)

Rfl: 38% ↓ PL

		ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	27% ↓ PL/L
PP/CACO3 (C1)	1,54%	57,132857	-	0	-	0	0,8806194	0	0	
PP/CACO3/PLAST (C2)	2,77%	35,05625	2,26%	42,97	2,21	40,76	0,969314	0,970481	0,904765	
PP/CACO3/LUB (C3)	1,21%	57,664	1,70%	57,975	1,38%	60,685	0,701199	0,987404	0,844808	
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	2,20%	41,822308	1,74%	42,515	1,22%	39,4433	0,918188	0,739842	0,480569	

MÓDULO DE FLEXÃO (MPa)

54% ↓ PL

		ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3	53% ↓ PL/L
PP/CACO3 (C1)	5,81%	1996,7843	-	0	-	0	116,09641	0	0	
PP/CACO3/PLAST (C2)	3,99%	918,71429	13,65%	1097,033	1,38%	1224,3	36,686198	149,7498	16,94049	
PP/CACO3/LUB (C3)	3,62%	2567,216	3,49%	2344,568	2,21%	2005,2	92,891205	81,8541	44,26408	
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	3,35%	930,33167	1,01%	1155,605	6,00%	728,433	31,182876	11,62577	43,69255	

DUREZA (Shore D)

		ROSCA1		ROSCA2		ROSCA3	DESVIO 1	DESVIO 2	DESVIO 3
PP/CACO3 (C1)	1,37%	70	-	0	-	0	0,9607689	0	0
PP/CACO3/PLAST (C2)	1,06%	66,117647	1,10%	67,21429	1,13%	68,25	0,6966305	0,699293	0,774597
PP/CACO3/LUB (C3)	1,44%	68,565217	1,31	70	1,40%	69,0588	0,9920634	0,917663	0,966345
PP/CACO3/PLAST/LUB (C4)	1,10%	66,4375	1,23%	67,23077	1,00%	68,3684	0,7274384	0,83205	0,683986

≅ 1,20%