



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Milena Diniz Lessa

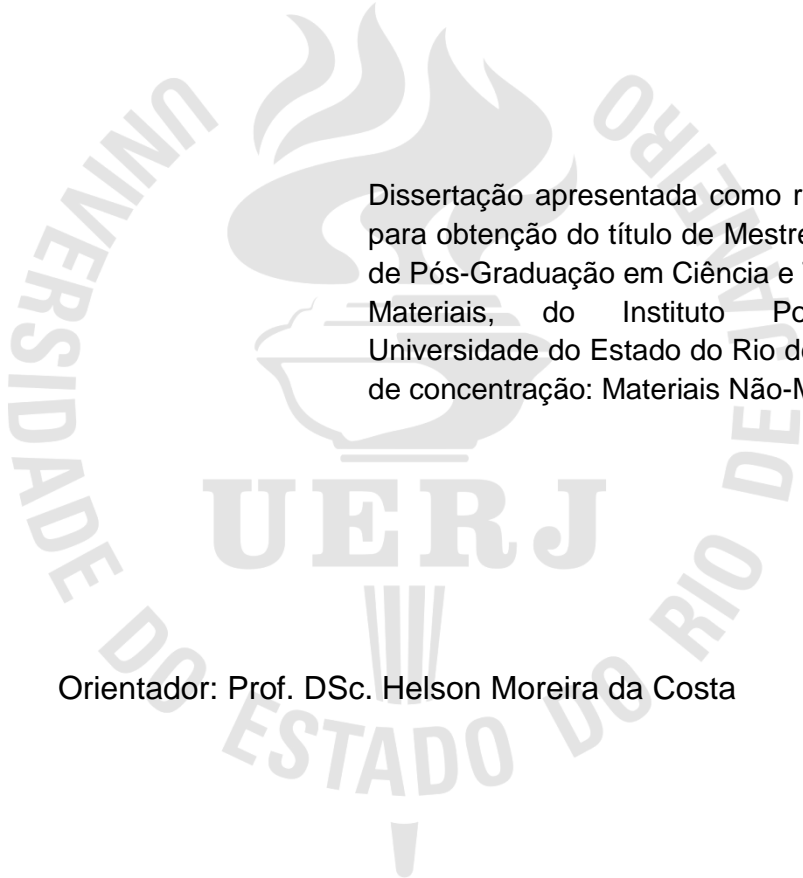
**Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno
de alta densidade (PEAD)**

Nova Friburgo

2015

Milena Diniz Lessa

**Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta
densidade (PEAD)**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientador: Prof. DSc. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS/ BIBLIOTECAS CTC/E

L638 Lessa, Milena Diniz.
Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) / Milena Diniz Lessa. - 2015.
112 f. : il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polímeros - Reaproveitamento – Teses. 2. Polietileno – Reaproveitamento – Teses. 3. Calorimetria – Teses. 4. Análise térmica – Teses. 5. Cristalização – Teses. 6. Polímeros - Propriedades térmicas – Teses. 7. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.7:536.7

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

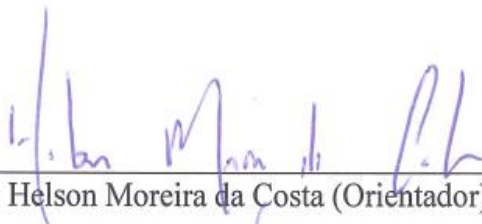
Milena Diniz Lessa

**Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade
(PEAD)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos

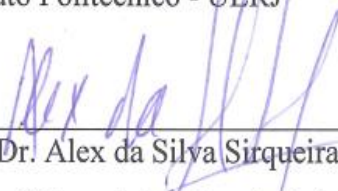
Aprovada em 23 de janeiro de 2015.

Banca examinadora:



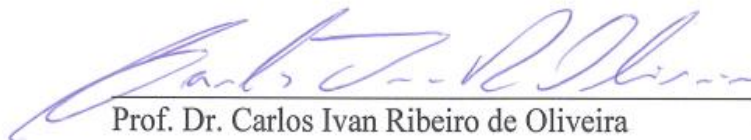
Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ



Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste



Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira

Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, por todo amor e dedicação, e principalmente,
por acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha fonte de esperança.

À minha família, por estarem sempre ao meu lado, e por serem os primeiros amigos que Deus me apresentou nesta vida.

Aos alunos do PPG/CTM, em especial a Paola, Glauber e Lorena, pelo companheirismo e amizade durante todo o curso.

Ao professor Helson Moreira Costa, pela orientação, dedicação, paciência e por toda atenção a mim dispensada.

À professora Monica Calixto e a professora Marisa Rocha, por viabilizarem a utilização dos equipamentos. E a todos os professores do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais pelo aprendizado contínuo.

Se vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.

Sir Isaac Newton

RESUMO

LESSA, Milena Diniz. *Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD)*. 2015. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

Nos últimos anos, a presença dos polímeros nos resíduos sólidos urbanos tem aumentado significativamente. Dentre todos os tipos de polímeros encontrados no lixo urbano, o polietileno de alta densidade (PEAD) ganha destaque, pois está presente em grande quantidade. A reciclagem de plásticos, neste âmbito, se configura como uma importante forma de reduzir a quantidade deste material nos lixões e aterros. Entretanto, sabe-se que os artefatos produzidos com material reciclado possuem propriedades inferiores. Outro ponto importante é o conhecimento da relação estrutura-propriedade, este conhecimento é fundamental na aplicação de qualquer material. Sendo assim, foram caracterizadas amostras de PEAD (embalagens pós-consumo) retiradas do lixo urbano através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Utilizando-se os modelos cinéticos de Avrami modificado e Liu, foi possível verificar que dependendo do tipo de carga ou colorante encontrado, há diferenças importantes na formação e morfologia dos cristais.

Palavras chave: Reciclagem. PEAD. Análise Térmica. Cristalização.

ABSTRACT

LESSA, Milena Diniz. *Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene waste (HDPE)*. 2015. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

In recent years, the share of polymers in the municipal solid waste has increased significantly. Among all types of polymers found in urban waste, high density polyethylene (HDPE) is emphasized, as are present in large quantities. Recycling of plastics, in this context, appears as an important way to reduce the amount of this material in dumps and landfills. However, it is known that articles produced from recycled materials have inferior properties. Another important point is the knowledge of the structure-property, this knowledge is essential in the application of any material. Thus, the HDPE samples taken from urban waste have been characterized by differential scanning calorimetry (DSC). Using models of modified Avrami and Liu, we observed that depending on the type of load or colorant found, there are important differences in the formation and morphology of the crystals.

Keywords: Recycling. HDPE. Thermal Analysis. Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Apresentação de um monômero, um mero e um polímero	17
Figura 2 - Representação esquemática das estruturas moleculares	18
Figura 3 - Estrutura do polietileno.....	19
Figura 4 - Estrutura do polietileno de alta densidade (PEAD)	21
Figura 5 - Simbologia empregada pelas empresas para diferenciar os tipos de plásticos utilizados na produção de embalagens	26
Figura 6 - Curva de aquecimento	31
Figura 7 - Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	32
Figura 8 - Curva genérica para um equipamento DSC/DTA.....	33
Figura 9 - Pico de cristalização observado durante um experimento isotérmico	36
Figura 10- Fotos da EBMA com especial destaque à Central de Coleta Seletiva ..	41
Figura 11 - Exemplos de embalagens de PEAD encontradas de forma rotineira no lixo doméstico.....	42
Figura 12 - Fotos do equipamento de análise térmica (calorímetro exploratório diferencial, DSC) usado nesta Dissertação	44
Figura 13 - Medidor de índice de fluidez (MFI) usado nesta Dissertação.....	46
Figura 14 - Variação da temperatura de cristalização, T_c , das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento	51
Figura 15 - Variação da temperatura de fusão, T_m , das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento.....	52
Figura 16 - Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento	53
Figura 17 - Variação da entalpia de fusão (ΔH_m) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento.....	54
Figura 18 - Variação da cristalinidade ($\% \chi_c$) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento	55
Figura 19 - Mudanças de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização..	58
Figura 20 - Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com a tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$)	59

Figura 21 - Parâmetro $\ln K$, estimado pela equação de Avrami modificada, para as diferentes amostras de PEAD em cada taxa de resfriamento	61
Figura 22 - Parâmetro n , estimado pela equação de Avrami modificada, para as diferentes amostras de PEAD em cada taxa de resfriamento	61
Figura 23 - Parâmetro $\ln K^*(T)$ para as amostra de PEAD segundo modelo de Ozawa	64
Figura 24 - Parâmetro m para as amostra de PEAD segundo modelo de Ozawa....	64
Figura 25 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro m de Ozawa obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas	66
Figura 26 - Variação do parâmetro $\ln F(T)$, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD	68
Figura 27 - Variação do parâmetro b , do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD.....	69
Figura 28 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro $\ln F(T)$ de Liu obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas	71
Figura 29 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro b de Liu obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas	73
Figura 30 - Energia de ativação do processo de cristalização não isotérmico para as diferentes amostras de PEAD na faixa de $5 \leq \chi_t(T) \leq 95\%$	76
Figura 31 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro E_a obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PEAD	23
Tabela 2 - Exemplos de técnicas de análise térmica utilizadas.....	29
Tabela 3 - Padrões normalmente utilizados na calibração de equipamentos de DSC.....	33
Tabela 4 - Embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) escolhidas para análise de DSC	43
Tabela 5 - Valores do índice de fluidez das amostras de PEAD	47
Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos termogramas para as diferentes amostras de PEAD em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento .	50
Tabela 7 - Parâmetros $t_{1/2}$ e $1/t_{1/2}$ das amostras de PEAD.....	57

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.1	Polímeros	17
1.2	Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE).....	19
1.2.1	<u>Histórico</u>	19
1.2.2	<u>Estrutura do PEAD</u>	20
1.2.3	<u>Propriedades do PEAD</u>	21
1.2.4	<u>Aplicações do PEAD</u>	23
1.3	Reciclagem	24
1.3.1	<u>Tipos de reciclagem</u>	27
1.3.1.1	Reciclagem primária ou pré-consumo.....	27
1.3.1.2	Reciclagem secundária ou pós-consumo.....	27
1.3.1.3	Reciclagem terciária.....	28
1.3.1.4	Reciclagem quaternária	28
1.4	Análise térmica.....	28
1.4.1	<u>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</u>	30
1.5	Cristalização	33
1.5.1	<u>Cristalização não isotérmica</u>	35
1.5.2	<u>Modelos para a cinética de cristalização não isotérmica</u>	37
2	EXPERIMENTAL	41
2.1	Materiais.....	41
2.2	Análise térmica.....	44
2.3	Índice de fluidez	45
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1	Análise do índice de fluidez (MFI) das amostras.....	47
3.2	Análise dos termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de PEAD	49
3.3	Cinética de cristalização das amostras de PEAD em condições não isotérmicas	56
3.3.1	<u>Análise preliminar – dados dos termogramas das amostras de PEAD</u> ..	56
3.3.2	<u>Análise da cinética de cristalização – aplicação dos modelos não isotérmico</u>	60

3.3.3	<u>Análise da cinética de cristalização – cálculo da energia de ativação</u>	
	<u>processo não isotérmico</u>	74
	CONCLUSÕES	80
	SUGESTÕES	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A - Conceitos estatísticos	87
	APÊNDICE B - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (T) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD	89
	APÊNDICE C - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (t) para a cristalinidade não isotérmica das amostras de PEAD	94
	APÊNDICE D - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Avrami modificado à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD.....	99
	APÊNDICE E - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Osawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD.	104
	APÊNDICE F - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD....	109

PARTE DESTE TRABALHO FOI PUBLICADA NO SEGUINTE PERIÓDICO:

- COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ANDRADE, M. C.; LESSA, M. D. Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 24, n. 4, p. 521-528, 2014.

INTRODUÇÃO

Os plásticos ocupam uma posição de destaque em nossa rotina diária, sendo usados em uma grande variedade de aplicações tão diversas quanto: embalagens, componentes eletrônicos, peças automotivas e aeroespaciais, implantes, construção civil, etc.

O consumo excessivo de materiais plásticos em escala mundial, no entanto tem provocado o aumento da quantidade de resíduos sólidos, em particular, dos resíduos de origem doméstica, em função do curto período de vida útil dos artefatos e embalagens plásticas. Assim, o descarte de tais resíduos representa em um problema ambiental de extrema preocupação para as empresas e a sociedade.

Para reduzir a quantidade descartada de resíduos plásticos em lixões ou em aterros, bem como minimizar o consumo de matéria fóssil não renovável usada na produção, diversas soluções são propostas: (i) reciclagem terciária, a qual também é chamada de reciclagem química; (ii) recuperação energética (incineração dos resíduos); e, (iii) reciclagem mecânica, a qual é a solução mais praticada em função de ser relativamente fácil e econômica.

Todavia, é bem conhecido que artefatos produzidos com polímeros reciclados têm propriedades inferiores àqueles produzidos com resinas virgens. Além disso, a magnitude dessas diferenças depende principalmente do número de ciclos de reciclagem e das condições que foram usadas durante o reprocessamento. Portanto, entre os principais aspectos que devem ser considerados quando se utiliza um polímero reciclado é que as características desejadas de desempenho do artefato sejam conhecidas, a fim de se definir a aplicação final.

Outros pontos que também devem ser considerados são: (i) a maioria dos processos de conformação de uso prático de termoplásticos ocorre em condições não isotérmicas; e, (ii) o conhecimento da relação estrutura-propriedade é fundamental em qualquer aplicação de um material.

O polietileno de alta densidade (PEAD ou, em inglês, HDPE) é um dos polímeros termoplásticos mais largamente usados em aplicações como embalagens, contêineres, engradados e outros. A reciclagem de embalagens de PEAD de produtos de limpeza doméstica e de produtos de higiene pessoal é particularmente importante em função do volume presente no lixo doméstico e da dificuldade de

reprocessamento por injeção desses materiais. A elevada viscosidade do material reciclado torna a moldagem por injeção muito difícil de ser conduzida com qualidade.

Assim sendo, o objetivo desta Dissertação foi caracterizar, através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), resíduos plásticos de PEAD presentes no lixo doméstico na forma de embalagens diversas com diferentes cores e usos.

Além dos parâmetros usuais – temperatura de cristalização (T_c) e entalpia associada (ΔH_c); temperatura de fusão (T_m) e entalpia associada ao processo (ΔH_m); e, grau de cristalinidade ($\% \chi_c$) o objetivo também foi observar como os diferentes resíduos de PEAD cristalizam a partir do estado fundido e, mediante modelos cinéticos adequados, inferir sobre a estrutura cristalina dos mesmos.

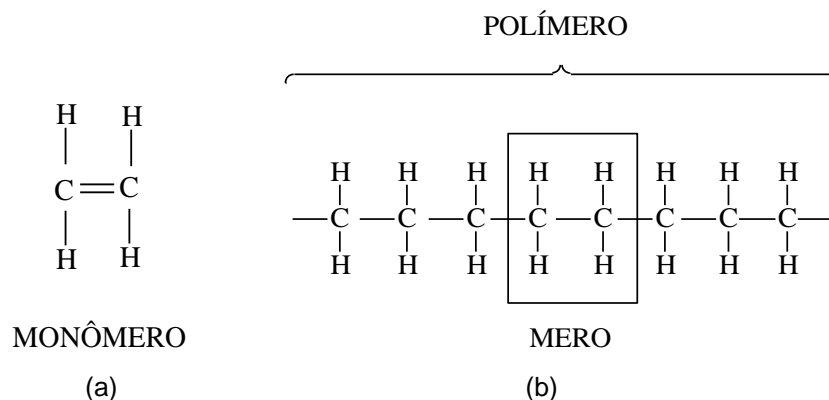
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polímeros

Os materiais poliméricos podem ocorrer naturalmente – derivados de animais e plantas – ou podem ser fruto do desenvolvimento tecnológico e da pesquisa científica. Os polímeros são materiais constituídos por moléculas gigantescas, chamadas frequentemente de macromoléculas. Por se tratar de moléculas grandes, as massas molares dos polímeros são elevadas e podem exceder a um milhão gramas/mol (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO, Jr., 2006).

Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si através de ligações interatômicas covalentes. No caso da maioria dos polímeros, essas moléculas se encontram na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo esqueleto principal consiste em uma série de átomos de carbono. Essas longas moléculas são compostas por unidades estruturais menores denominadas meros, as quais se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. O termo “mero” tem sua origem na palavra grega *meros*, que significa parte; o termo polímero significa *muitos meros*. O “mero” representa a unidade que se repete na cadeia de um polímero, enquanto o termo “monômero” é usado para se referir a uma molécula que consiste em um único mero (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO, Jr., 2006). A Figura 1 abaixo apresenta as representações dos termos citados.

Figura 1 – Apresentação de um monômero, um mero e um polímero

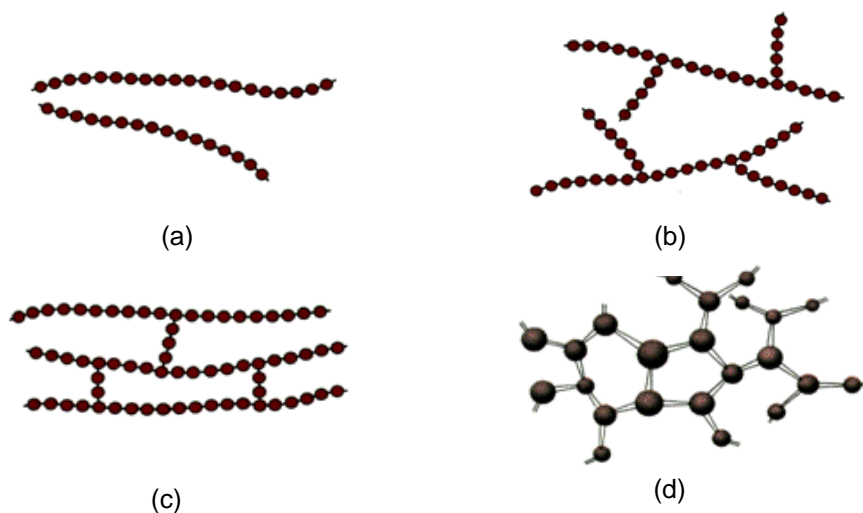


Legenda: (a) representação de um monômero; (b) representação de um mero.
Fonte: CALLISTER, 2002.

A polimerização é a reação química que dá origem aos polímeros. Quando as moléculas se tornam muito grandes, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes do que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes (CALLISTER, 2002).

A estrutura de uma molécula polimérica tem uma influência significativa em suas propriedades. Dentre as moléculas conhecidas é possível identificar estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede (Figura 2). A presença de ramificações e a forma destas moléculas irão influenciar em propriedades como a cristalinidade. Como consequência, as propriedades mecânicas e físicas do material são afetadas (CALLISTER, 2002).

Figura 2 – Representação esquemática das estruturas moleculares



Legenda: (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada e (d) em rede. Os círculos representam as unidades mero individuais.
Fonte: CALLISTER, 2002.

Quando existe um empacotamento das cadeias moleculares, existe um arranjo atômico ordenado. Esse empacotamento é facilitado em moléculas quimicamente simples e que possuem estruturas moleculares regulares e simétricas, com poucas ramificações. Esta característica facilita a cristalização, que consequentemente irá afetar as propriedades mecânicas do polímero. Quando não existe este empacotamento, ou acomodação das moléculas, dizemos que este polímero é amorfo, pois não existe uma estrutura ordenada entre as moléculas.

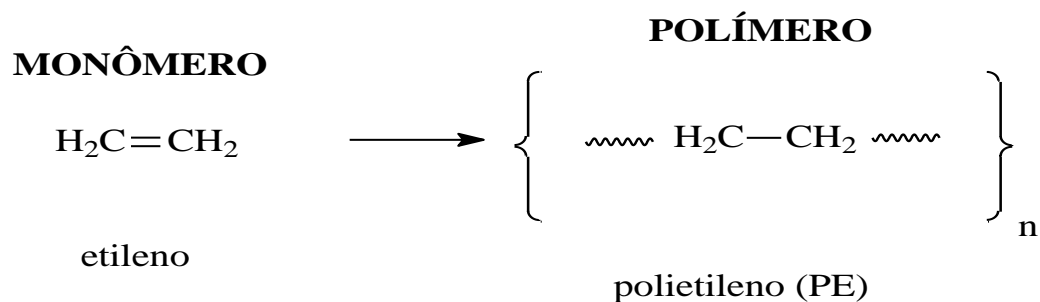
Segundo CALLISTER (2002), moléculas pequenas se organizam quase totalmente. Porém, como consequência do tamanho das moléculas dos polímeros e sua complexidade, estas moléculas se tornam parcialmente cristalinas, possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no interior do material amorfo restante.

1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

1.2.1 Histórico

O polietileno é conhecido dentre os polímeros por possuir a estrutura mais simples conhecida. É derivado do eteno ou etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) e, portanto, só possui carbono e hidrogênio em sua composição (Figura 3). Este monômero é pequeno, plano e simétrico, portanto, as lamelas deste polímero são planares e perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag. Este polímero é parcialmente cristalino, flexível, e suas propriedades dependem diretamente da estrutura molecular e, conseqüentemente da quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (CALLISTER, 2002).

Figura 3 – Estrutura do polietileno



Fonte: o Autor.

A primeira vez que o polietileno foi sintetizado foi em 1935, quando dois químicos britânicos, Eric Fawcett e Reginald Gibson, estavam trabalhando com etileno a altas pressões. Eles criaram uma forma sólida do polietileno. Sua primeira

aplicação comercial veio durante a Segunda Guerra Mundial, quando os ingleses o utilizaram para isolar cabos de radar (LAGE, 2002).

Segundo Lester, no ano de 1953, Karl Ziegler e Erhard Holzkamp desenvolveram o polietileno de alta densidade (PEAD). O processo incluiu a utilização de catalisadores (substância que acelera a reação) e baixas pressões, que é a base para a formulação de vários tipos de polietileno. Dois anos depois, em 1955, o HDPE foi produzido e utilizado como tubulação (LAGE, 2002).

Desde então, outros tipos de polietileno foram sintetizados, sempre na busca de melhores propriedades de acordo com as necessidades específicas. A família do polietileno é composta por cinco tipos diferentes e numerosos subtipos (COUTINHO et al., 2003):

- ✓ Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- ✓ Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- ✓ Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- ✓ Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- ✓ Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

Estes cinco tipos de polietileno podem ser produzidos modificando-se as condições reacionais e o sistema catalítico empregado na reação.

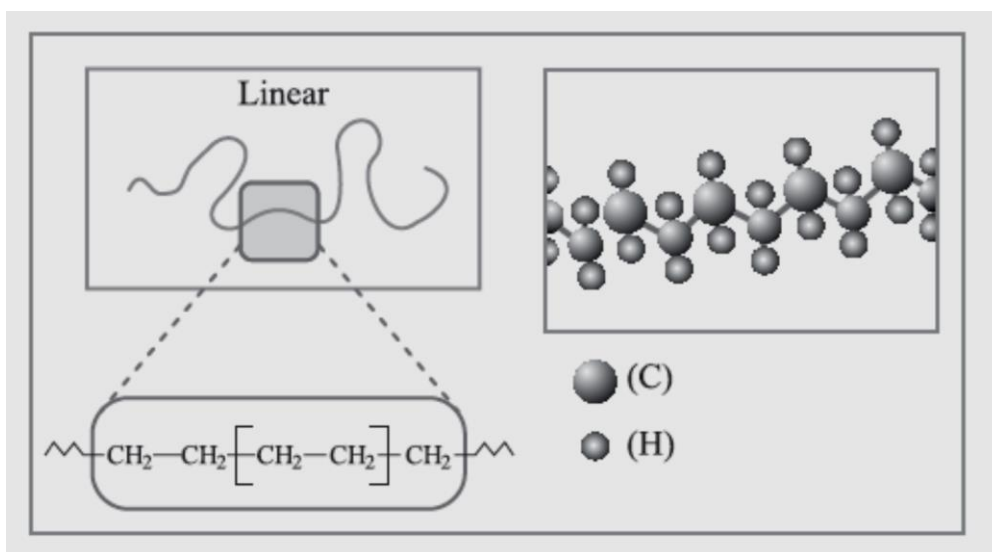
1.2.2 Estrutura do PEAD

Dependendo da técnica empregada na polimerização e da natureza química dos monômeros, o polietileno pode demonstrar estruturas de diferentes tipos, e com isso, irá possuir diferentes propriedades físicas, conseqüentemente, essas diferenças nas propriedades irão determinar a sua aplicabilidade. Os tipos mais comuns são os de estrutura linear e ramificada como mostrado na Figura 2a e 2b (COUTINHO et al., 2003).

Os polietilenos, como dito anteriormente, apresentam macromoléculas formadas apenas por carbono e hidrogênio. O polietileno de alta densidade (PEAD) possui uma cadeia linear, com ramificações curtas e em pouca quantidade. A

estrutura de um PEAD pode ser observada na Figura 4. Inaoka, Dias e Silva (apud Danieletto, 2007) fazem a seguinte definição do polietileno de alta densidade: “Macromoléculas com estrutura linear com poucas ramificações curtas, grau de cristalização de 60 a 80% e densidade de 0,941 a 0,965 g/cm³.” (DANIELETTO, 2007 p. 13).

Figura 4 – Estrutura do polietileno de alta densidade (PEAD)



Fonte: COUTINHO et al., 2003.

1.2.3 Propriedades do PEAD

O PEAD apresenta menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos na cadeia principal, sendo assim, as moléculas deste polímero conseguem se organizar, pois existem poucas restrições para o alinhamento das cadeias. Em outras palavras, ocorre o empacotamento e alinhamento das cadeias moleculares, onde as forças intermoleculares (van der Waals) conseguem agir mais intensamente, para produzir um arranjo atômico ordenado. O resultado disso é uma maior cristalinidade (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de alta densidade é um polímero altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações. Apesar de possuir uma fase amorfa,

comum em todo polímero, o grau de cristalinidade pode chegar a 80% (COUTINHO et al., 2003).

A densidade também é determinada pela presença e regularidade das ramificações. No PEAD, a densidade é em torno de $0,96 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é maior que a densidade do polietileno de baixa densidade, por exemplo, que possui muitas ramificações. O grau de ramificações também irá afetar a temperatura de fusão de um polímero. A introdução de ramificações laterais introduz defeitos no material cristalino e reduz a temperatura de fusão. No caso do PEAD, a temperatura de fusão é aproximadamente 137°C , enquanto no polietileno de baixa densidade, a temperatura de fusão é em torno de 115°C (COUTINHO et al., 2003).

A temperatura de transição vítrea do PEAD é de aproximadamente -90°C . Abaixo desta temperatura os polímeros tornam-se duros, frágeis e parecidos com o vidro inorgânico. No caso do polietileno de alta densidade, o qual não possui grupos laterais complexos ligados à cadeia básica de carbono, essa temperatura é mais baixa que polímeros que possuem cadeias laterais complexas (COUTINHO et al., 2003).

O PEAD, assim como os demais polietilenos, é um material termoplástico, pois funde por aquecimento e solidifica por resfriamento em um processo reversível (os polímeros de estrutura linear ou ramificada pertencem a esse grupo) (COUTINHO et al., 2003).

As características mecânicas são fortemente influenciadas pela massa molar do polímero. O PEAD de baixa massa molar é frágil e quebra em baixas deformações, sem o desenvolvimento de “pescoço” nos ensaios de tração. Já o PEAD comercial, com massa molar entre 80.000 e 1.200.000 g/mol, sempre ocorre formação de “pescoço”. A massa molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto, para o PEAD com massa molar entre 10^5 e 10^6 , a resistência ao impacto é bastante alta (COUTINHO et al., 2003).

Em geral, o PEAD, possui baixa reatividade química. As regiões mais reativas dessas moléculas são nas ligações C-H terciárias em ramificações e em ligações duplas (C=C) finais da molécula. É estável em soluções salinas, alcalinas e em ácidos orgânicos. Não é solúvel em nenhum solvente conhecido, porém alguns solventes apolares podem causar efeito de inchamento. Isto ocorre porque o polietileno é formado apenas por carbono e hidrogênio, então suas ligações são todas apolares (não existe diferença de eletronegatividade significativa entre esses

elementos, portanto, não existe deslocamento de carga). Pela lei da química, semelhante dissolve semelhante, então alguns solventes apolares podem provocar algum tipo de reação no PEAD, como o inchamento (COUTINHO et al., 2003).

Na Tabela 1 abaixo são apresentadas algumas características mecânicas do polietileno de alta densidade (COUTINHO et al., 2003).

Tabela 1 – Propriedades do PEAD

Propriedade	
Densidade, g/cm ³	0,952 – 0,965
Temperatura de fusão, °C	137
Temperatura de transição vítrea, °C	- 90
Módulo de tração, GPa	1,06 – 1,09
Limite de resistência à tração, Mpa	22,1 – 31,0
Limite de escoamento, Mpa	26,2 – 33,1
Alongamento na Ruptura (%)	10 – 1200

Fonte: COUTINHO et al., 2003.

1.2.4 Aplicações do PEAD

O polietileno de alta densidade é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo o processamento por sopro, extrusão e moldagem por injeção (MANRICH et al., 1997).

- ✓ Moldagem por sopro – uma pré-forma oca é introduzida na matriz e por pressão do ar é expandida contra as paredes do molde.
- ✓ Extrusão – esta técnica é mais utilizada no processamento de termoplásticos. Um mecanismo na forma de uma rosca ou duas roscas empurra o polímero aquecido, seja sólido ou líquido, e aditivos através de uma abertura da matriz para produzir formas sólidas, filmes, tubos, chapas etc. um dos objetivos deste processo é produzir polímeros sob formas simples e regulares. Outro objetivo é funcionar com misturador de aditivos aos polímeros.

- ✓ Moldagem por injeção – os termoplásticos são injetados em uma matriz, quando estão acima da temperatura de fusão, para produzir as peças moldadas.

Quando moldado por sopro, o PEAD pode ser utilizado para confecção de embalagens resistentes ao impacto, ao empilhamento e a produtos químicos. Por exemplo, este polímero é bastante utilizado na fabricação de garrafas plásticas, recipientes e outras formas ocas. É também utilizado em embalagens de produtos de limpeza doméstica e higiene pessoal, e outras embalagens que são costumeiramente utilizadas (MANRICH et al., 1997).

1.3 Reciclagem

Todo ano são fabricados e desenvolvidos novos materiais para diversas aplicações. Dessa forma, a reciclagem de materiais, em especial os polímeros, está se tornando um problema. Muitos polímeros sintéticos não podem ser assimilados por microorganismos, assim como acontece com os polímeros naturais. Estes polímeros não biodegradáveis são o principal causador de aterros lotados, poluição marinha, poluição da água etc (MANRICH et al., 1997).

Segundo ROMÃO et al. (2009) os polímeros, nos últimos anos, têm aumentado significativamente sua participação na composição dos resíduos sólidos urbanos (RSUs). Na década de 60, esses materiais ainda não eram parte significativa da composição dos RSUs, cenário bem diferente do que é visto atualmente.

Os resíduos plásticos são recolhidos a partir dos resíduos sólidos urbanos e dentro destes resíduos muitas vezes existem vários tipos de polímeros diferentes, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros. Dentre todos os tipos de polímeros descartados, as poliolefinas são as que estão em maior quantidade. Dentre as poliolefinas, pode-se destacar o polietileno, principalmente o PEAD. Como foi dito, este plástico é usado em produtos com curta vida útil, em especial para embalagens de alimentos e materiais de limpeza – por isso, a grande quantidade descartada desse material (MANRICH et al., 1997).

A gestão total dos resíduos poliméricos envolve uma combinação de processos de incineração, biodegradação e reciclagem mecânica. A biodegradação para determinados materiais nem sempre é eficaz, enquanto a incineração pode causar danos ao meio ambiente. Portanto, dentre estas opções, podemos destacar a reciclagem de polímeros como uma solução rápida para o problema. Mesmo que não seja uma solução definitiva, a reciclagem resolveria o problema no presente e em um futuro próximo. Além de ser economicamente viável e preservar o meio ambiente (HUANG, 1995).

Segundo dados do CEMPRE (julho, 2014) – Compromisso Empresarial para Reciclagem, uma associação sem fins lucrativos que incentiva a reciclagem entre as empresas – em 2011, no Brasil, foram consumidas cerca de 6,5 milhões de toneladas de resinas termoplásticas. No mesmo ano, aproximadamente 21,7% dos plásticos foram reciclados no país, ou seja, 953 mil toneladas por ano.

A reciclagem é melhor realizada quando há uma coleta seletiva do lixo, separando e identificando os materiais plásticos descartados. Quando não existe a coleta seletiva, há a presença de contaminantes diversos junto aos resíduos plásticos, como: restos de comida, gorduras, papel, etiquetas e sujeiras em geral. Como consequência direta tem-se na redução do preço de venda e a necessidade de operações de lavagem e secagem demoradas (MANCINI et al., 2008).

Mesmo quando há a coleta seletiva, os resíduos plásticos são variados e necessitam de uma classificação quanto ao tipo de resina. Para facilitar a separação dos muitos materiais que chegam às usinas de triagem são utilizadas marcações de identificação (Figura 4) definidas pela NBR 13.230 (Reciclabilidade e identificação de materiais plásticos, da Associação Brasileira de normas Técnicas – ABNT). Essa simbologia é empregada no Brasil e em outros países, com exceção da Alemanha. Cada embalagem de plástico vem com um destes símbolos, indicando assim, de qual polímero a embalagem plástica foi produzida (MANCINI et al., 2008).

Figura 5 – Simbologia empregada pelas empresas para diferenciar os tipos de plásticos utilizados na produção de embalagens



Fonte: MANRICH et al., 1997.

Mesmo com a identificação das embalagens, ainda existem problemas relacionados à mistura de resinas sem identificação individual na embalagem, presença de pigmentos (embalagens coloridas), aditivos, cargas etc. Através de pigmentos são incorporadas cores aos polímeros. Por isso, é conveniente separar o material de cor clara dos materiais de cor escura para que haja um melhor aproveitamento do material. Pois a mistura dos dois resulta em um material de cor escura somente. Grande parte dos transformadores preferem cores claras, pois estes ainda podem ser coloridos com outros pigmentos, ao contrário dos materiais com cores escuras, que são aproveitados apenas para produtos de coloração escura (MANRICH et al., 1997).

Ainda segundo dados do CEMPRE, no Brasil, o maior mercado de reciclagem é o primário. Este mercado consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente, reaproveitando de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria fábrica. Mesmo assim, apenas 5% de plástico são aproveitados para esse tipo de reciclagem (SPINACÉ e PAOLLI, 2005).

Para o transformador que utilizará o material reciclado é importante que o uso total ou parcial do mesmo não afete negativamente a qualidade do artefato ou o desenvolvimento do processo de produção, condições ocasionam perdas, refugos e

onera os custos produtivos. Assim, quanto melhor o processo de reciclagem e melhor a caracterização do resíduo plástico, maior será o valor agregado e mais alto o seu preço de mercado (MANRICH et al., 1997).

Os polímeros reciclados podem ser obtidos por meio de quatro categorias distintas: reciclagem primária, reciclagem secundária, reciclagem terciária e reciclagem quaternária. Na ASTM D 5033-00 – Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics – são encontradas as definições destas categorias.

1.3.1 Tipos de reciclagem

1.3.1.1 *Reciclagem primária ou pré-consumo*

A reciclagem primária, também chamada de reciclagem pré-consumo, é efetuada na própria indústria geradora dos resíduos ou por outras empresas transformadoras, com materiais termoplásticos provenientes de resíduos plásticos industriais, livres de sujeira ou contaminação (MANRICH et al., 1997; ROLIM, 2000).

1.3.1.2 *Reciclagem secundária ou pós-consumo*

A reciclagem secundária, ou reciclagem pós-consumo, é a conversão de plásticos das mais diversas origens e resinas que são recolhidos de lixões e aterros sanitários. Por serem materiais diversos, com propriedades também diferentes, é necessária uma boa separação, para então, serem reaproveitados (MANRICH et al., 1997; ROLIM, 2000).

Como mencionado anteriormente, no Brasil existe uma forma de identificação dos diferentes tipos de plásticos através de uma numeração contida na embalagem que indica que qual polímero é feita a mesma. Além disso, existem outras formas de separação do material. Através da diferença de suas propriedades físicas, como a

tensão superficial, a solubilidade, características elétricas e a densidade. Dentre estes, o mais comum é a diferença de densidade, no qual alguns tipos de plástico flutuam na água, enquanto outros afundam (MANRICH et al., 1997; ROLIM, 2000).

1.3.1.3 *Reciclagem terciária*

A reciclagem terciária também é chamada de reciclagem química. É a transformação ou decomposição de resíduos plásticos em produtos químicos, como gases, óleos combustíveis utilizados em diversos setores da produção industrial e que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade (MANRICH et al., 1997; ROLIM, 2000).

Existem poucas plantas de reciclagem química em operação no mundo e a maior parte se concentra na Alemanha (SAMMARCO e DELFINI, 1999 apud ROLIM, 2000).

1.3.1.4 *Reciclagem Quaternária*

A reciclagem quaternária é a reciclagem energética, ou seja, a destruição do material plástico por combustão para a obtenção de energia térmica. Esse tipo de reciclagem é proibido pela legislação do Rio Grande do Sul, pois a queima de resíduos plásticos produz gases tóxicos e a destinação das cinzas e dos particulados retidos nos sistemas de lavagem de gases ainda é um problema (MANRICH et al., 1997; ROLIM, 2000).

1.4 **Análise térmica**

Todo composto químico, ou seja, tudo o que nos cerca é resultado da união de átomos através de ligações químicas. Essas ligações, por sua vez, possuem uma

energia de ligação, que é a energia absorvida para a formação da ligação e é numericamente igual a energia necessária para a quebra dessa ligação. Quando uma amostra de material qualquer é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas e físicas em sua estrutura, dependendo se o calor fornecido é maior ou menor que as energias de suas ligações químicas. Por isso, é importante entender e estudar as mudanças térmicas de determinados compostos, pois dessa forma, será possível conhecer e analisar as propriedades térmicas dos materiais (CANEVAROLO Jr., 2004).

As técnicas termoanalíticas representam grande potencial de uso e suas aplicações vêm crescendo devido às suas possíveis utilidades em vários tipos de materiais. CAVALHEIRO et al. (1995) cita em seu trabalho uma definição para análise térmica, feita por Mackenzie em 1979 e aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA): *“Grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura.”* Assim, a análise térmica se constitui de um conjunto de técnicas, cada uma com a habilidade de acompanhar uma propriedade específica do material.

A Tabela 2 mostra algumas técnicas utilizadas e relaciona cada técnica com a propriedade física medida.

Tabela 2 – Exemplos de técnicas de análise térmica utilizadas

Propriedade Física	Técnica Relacionada	Abreviatura Utilizada
Massa	Termogravimetria	TG
	Termogravimetria Derivativa	DTG
Temperatura	Análise térmica diferencial	DTG
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Características	Análise termomecânica	TMA
Mecânicas	Análise termomecanométrica	DMA

Fonte: CAVALHEIRO et al, 1995.

Dentre as várias técnicas conhecidas encontra-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – do inglês “Differential Scanning Calorimetry”), na qual se acompanha as variações de entalpia da amostra enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. Este equipamento utiliza uma referência,

ou seja, um material termicamente inerte. A diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência é continuamente controlada (CANEVAROLO Jr., 2004).

1.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Podemos definir a Calorimetria Exploratória Diferencial segundo CAVALHEIRO e DENARI (2012):

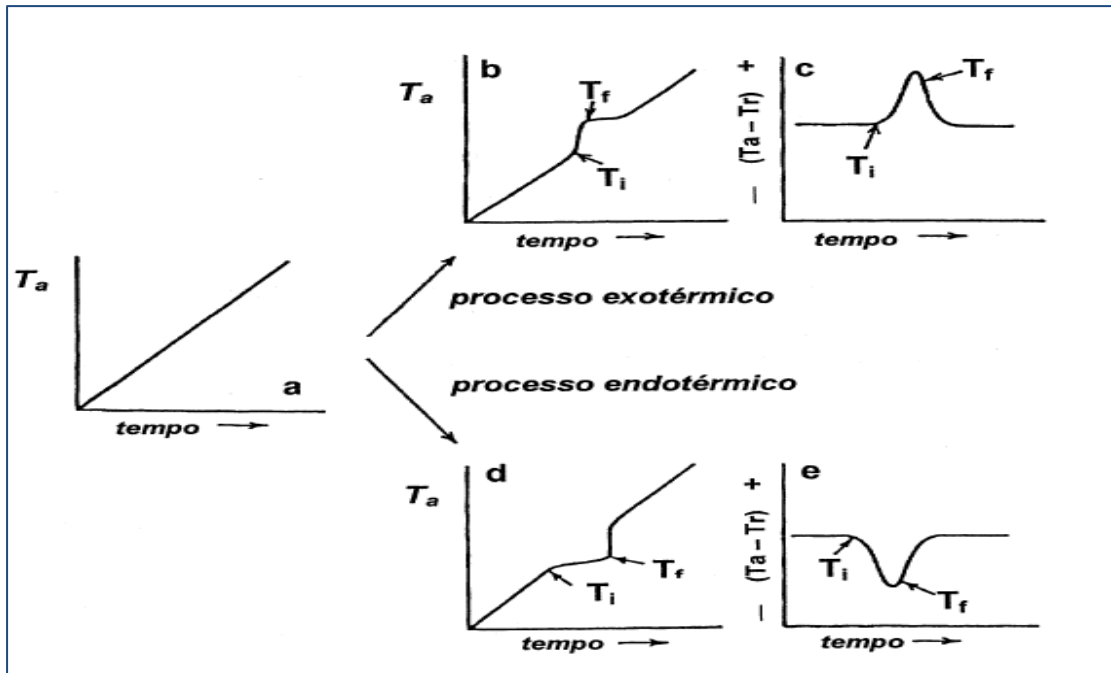
“A técnica termoanalítica na qual as variações na propriedade física temperatura da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.”

A diferença de temperatura (ΔT) é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r) segundo a Equação 1.

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (1)$$

Caso não ocorra nenhum tipo de fenômeno físico ou químico, é observada no gráfico uma reta paralela em relação ao eixo do tempo. Quando ocorre algum processo exotérmico, há a ocorrência no gráfico de um pico para cima (Figura 6), enquanto a representação de um processo endotérmico é um pico para baixo no gráfico. Em um experimento utilizando o DSC, mede-se a variação de entalpia que ocorre em uma amostra durante o processo de aquecimento e/ou resfriamento (CANEVAROLO Jr., 2004).

Figura 6 – Curva de aquecimento



Legenda: (a) quando não acontece nenhum evento térmico; (b) quando ocorre evento exotérmico; (c) igual a b, porém para sistema térmico diferencial; (d) quando ocorre processo endotérmico; (e) igual a d, porém para sistema térmico diferencial.

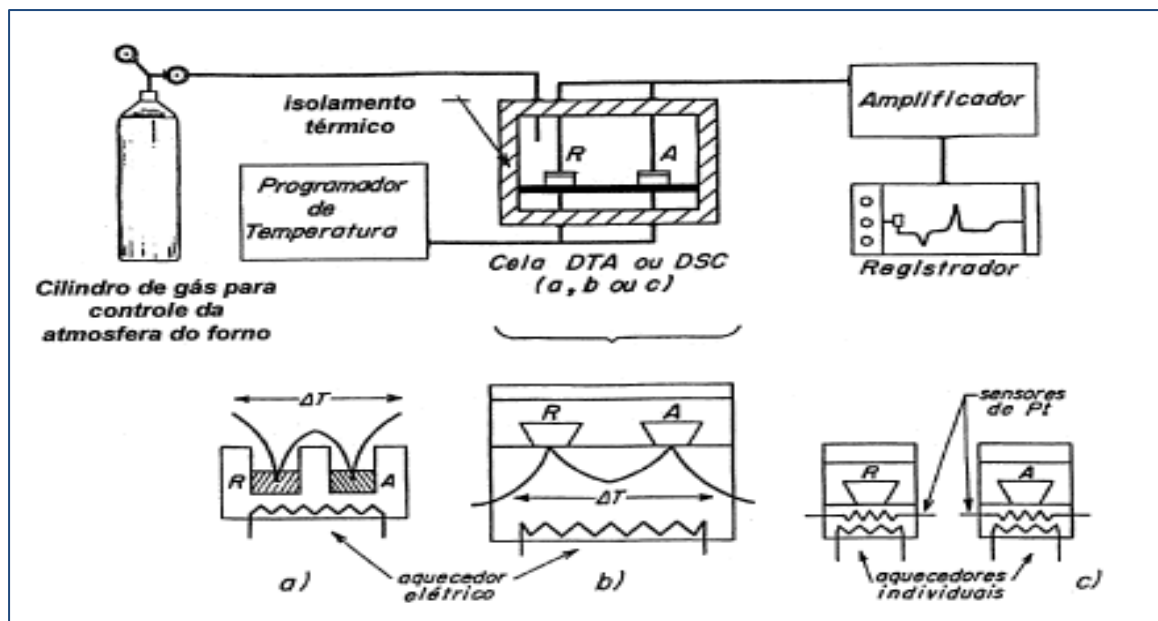
Fonte: BERNAL et al., 2002.

O termo DSC foi utilizado pela primeira vez em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin-Elmer. Duas modalidades são empregadas para se obter os dados de Calorimetria Exploratória Diferencial, são elas: DSC com Compensação de Potência e DSC com fluxo de calor (CANEVAROLO Jr., 2004).

- ✓ DSC com compensação de potência: a amostra e a referência são mantidas aquecidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico.
- ✓ DSC por fluxo de calor: a amostra e a referência são colocadas em cima de um disco de metal, em seus respectivos suportes de amostra. A troca de calor é feita preferencialmente pelo disco.

A Figura 7 apresenta um esquema simplificado para representar as duas modalidades de calorimetria exploratória diferencial.

Figura 7 – Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)



Legenda: (a) DTA; (b) DSC com fluxo de calor; (c) DSC com compensação de potência.
Fonte: BERNAL et al., 2002.

Embora os dois sistemas forneçam informações diferentes, os resultados obtidos são semelhantes. As unidades dos eixos das ordenadas são: dQ/dt em função do tempo. Assim, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo, o que permite determinações quantitativas (CANEVAROLO Jr., 2004).

São utilizados padrões de calibração do equipamento. A Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) traz a lista de padrões que são utilizados em equipamentos de DSC. Estas substâncias apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico do processo padrão é comparada com a área do pico da amostra, fornecendo assim os dados de variação de energia das substâncias analisadas. A Tabela 3 mostra alguns exemplos de padrões utilizados.

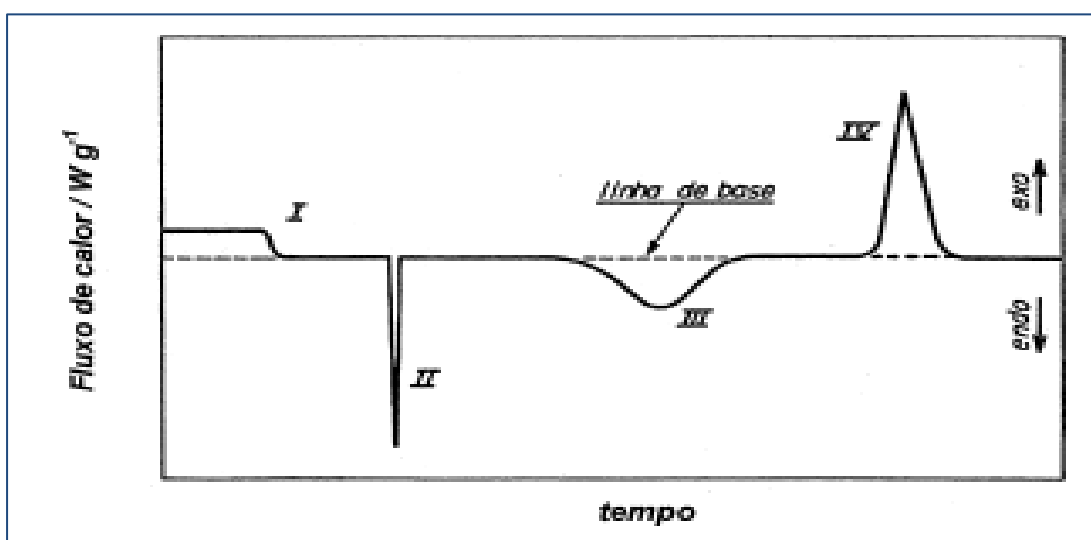
Tabela 3 – Padrões normalmente utilizados na calibração de equipamentos de DSC

Padrão	Ponto de fusão (°C)	ΔH_{fus} (J g ⁻¹)
Índio	156,4	28,50
Estanho	231,9	60,25
Chumbo	327,4	22,80
Zinco	419,5	108,40
Alumínio	660,4	397,00

Fonte: BERNAL et al., 2002.

A Figura 8 mostra uma curva típica de um experimento utilizando o DSC para uma amostra genérica. O estudo dos gráficos gerados permite a determinação de parâmetros importantes para o estudo da cinética de cristalização de diversos compostos, em especial, dos polímeros.

Figura 8 – Cura genérica para um equipamento DSC/DTA



Legenda: I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico.

Fonte: BERNAL et al., 2002.

1.5 Cristalização

O tema cristalização de polímeros tem tido merecido grande atenção ao longo de diversas décadas e ainda é capaz de gerar áreas de interessante pesquisa. A cristalização, como qualquer mudança de fase, obedece às leis termodinâmicas que

dizem se, em condições específicas, os cristais podem existir ou não. Todo polímero é capaz de se organizar para que haja uma formação cristalina, ou seja, uma formação organizada de forma regular e repetitiva. Mas devido ao tamanho das moléculas dos polímeros, estas não são capazes de se alinhar totalmente. Coexistem, portanto, uma fase cristalina e uma fase amorfa, a qual corresponde à fase desorganizada do polímero (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

A cristalização de polímeros, assim como a de substâncias de baixa massa molar, envolve basicamente duas etapas: (i) nucleação, onde os núcleos iniciais são formados e a partir dos quais ocorrerá o crescimento dos cristais; (ii) crescimento dos cristais e formação da região cristalina, com posterior solidificação do polímero a partir do estado fundido (RABELLO, 2000; CANEVAROLO Jr., 2004).

A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica. Os esferulitos são formados a partir dos cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si (intra e interesferuliticamente) por moléculas “atadoras”, isto é, moléculas que participam de mais de um cristalito mantendo-os atados. As cadeias de polímeros são muito grandes e dependem de forças intermoleculares fracas para que aconteça um arranjo espacial de forma ordenada - como se dá nos cristais (RABELLO, 2000; CANEVAROLO Jr., 2004).

Os polímeros podem cristalizar em um intervalo de temperatura, entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m). A presença de agentes nucleantes tende a alterar as características de cristalização do material, normalmente facilitando o processo (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

Segundo CANEVAROLO (2002), fatores físico-químicos podem influenciar e alterar a formação e crescimento dos cristais, reduzindo sua taxa de crescimento e alterando sua cristalinidade. O aumento da estrutura química do mero ou de grupos laterais, da polaridade e da rigidez da cadeia principal são exemplos de fatores que alteram a cristalinidade de um material. A cristalização pode ser favorecida por grupos fortemente polares que promovam uma maior interação entre as cadeias poliméricas ou que promovam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas. Em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou a regularidade entre as moléculas, a cristalização sempre será favorecida.

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização influenciam conjuntamente as características do sistema resultante, entre as quais temos as dimensões dos cristalitos, o grau de cristalinidade, a estrutura dos cristalitos e das regiões interfaciais ou amorfas e, finalmente, a superestrutura ou morfologia. Como resultado desses parâmetros, as propriedades térmicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam, afetando sua utilização industrial e tecnológica (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

De maneira geral uma maior cristalinidade resulta em uma maior estabilidade dimensional e resistência química, por exemplo. Por outro lado, o seu aumento também provoca a redução na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura. No processo de fabricação, a cristalização é governada pela história térmica, como a temperatura e a taxa de resfriamento no processamento, a possibilidade de orientação da cadeia durante o processamento envolvido etc. Estes fatores possibilitam a obtenção de uma variedade de propriedades finais de um material polimérico (MARINHO, 2005).

1.5.1 Cristalização não-isotérmica

Normalmente, os estudos de cristalização ocorrem dentro de condições idealizadas, nas quais as condições externas são constantes, como acontece nas condições isotérmicas. A análise teórica se torna relativamente fácil nestas condições e os problemas associados ao gradiente térmico e velocidades de resfriamento dentro dos corpos de prova são evitados (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

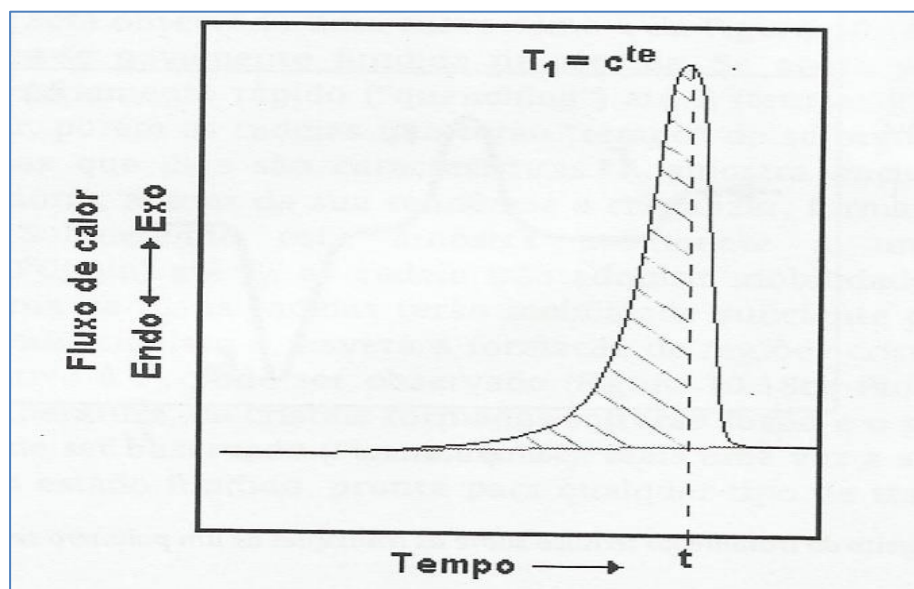
Porém, em situações reais as condições externas mudam continuamente, o que faz com que a cinética também dependa dessas variações. Por isso, o método isotérmico se distancia do real, enquanto o método não isotérmico se aproxima das condições reais de processamento industrial. É isto que confere importância ao método não isotérmico aproximando-o mais das condições reais de cristalização do polímero em uma indústria. Por consequência, o tratamento teórico se torna mais complexo, uma vez que, a temperatura como uma função do tempo é mais uma

variável que deverá ser levada em consideração (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; CALCAGNO, 2007).

No método não isotérmico de análise, a amostra é aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão cristalina e depois resfriada. A temperatura é reduzida continuamente, geralmente a uma taxa constante. A cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura, que estará entre a T_g (temperatura de transição vítrea) e a T_m (temperatura de fusão cristalina). Dessa forma, as cadeias tenderão a cristalizar, pois existe mobilidade entre as moléculas a esta temperatura (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; CALCAGNO, 2007).

Um pico exotérmico é observado (Figura 9). A amostra leva um tempo até atingir o máximo de cristalização. A cristalização em condições dinâmicas de um polímero também pode ocorrer após um resfriamento rápido abaixo da temperatura de transição vítrea do material, seguido de um aquecimento. O nome deste processo é cristalização a frio. Embora de enorme importância do ponto de vista científico, a cristalização a frio e de pouco interesse tecnológico e não será abordada nesse estudo (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

Figura 9 – Pico de cristalização observado durante um experimento isotérmico



Fonte: CANEVAROLO, 2006.

1.5.2 Modelos para a cinética de cristalização não-isotérmica

A análise da taxa de cristalização global em condições isotérmicas é geralmente acompanhada através da equação de Avrami, a qual permite calcular a cristalinidade relativa, χ_t , em função do tempo decorrido (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

A cristalinidade relativa é uma função do tempo e da temperatura de cristalização e pode ser obtida a partir das exotermas de cristalização das amostras através da integração parcial dos picos exotérmicos, conforme é apresentado na Equação 2 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$\chi_t = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (2)$$

onde T_0 e T_∞ representam as temperaturas de início e término da exoterma de cristalização, respectivamente. A forma geral da equação de Avrami é definida na Equação 3 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$1 - \chi_t = \exp(-Kt^n) \quad (3)$$

onde χ_t é a cristalinidade relativa do material cristalizável em um tempo t ; K e n são constantes típicas para uma dada morfologia e tipo de nucleação. K é uma constante de taxa de cristalização e é dependente da temperatura; n é um valor positivo e inteiro - o índice de Avrami (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

A constante n contém informações sobre a nucleação e a geometria de crescimento dos cristais. Contudo, a interpretação do expoente n não é fácil de ser conduzida, pois mudanças de volume durante a transformação de fases, cristalização incompleta, recozimento¹ ou os diferentes mecanismos envolvidos durante o processo de cristalização podem trazer complicações e, desta forma,

¹Recozimento: o material é aquecido e permitido resfriar lentamente. Em metais e vidros, o tratamento tem por finalidade aliviar tensões internas residuais ou que foram impostas (ASKELAND, 2008).

gerar valores fracionários para a constante (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

A teoria da cristalização não-isotérmica tem importância prática tanto em termos de simulação de processos tecnológicos como também na determinação de parâmetros na cinética de cristalização de polímeros. Assim, embora a equação de Avrami seja frequentemente usada para o estudo da cristalização de polímeros em condições isotérmicas, a aplicação em condições dinâmicas requer modificações (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

Embora o modelo de Avrami seja geralmente empregado para a análise da cinética de cristalização em condições isotérmicas, uma aproximação proposta por Jeziorny (JEZIORNY, 1978) é encontrada na literatura e permite o uso do modelo em condições não isotérmicas (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

A Equação 3 pode, então, ser reescrita na forma logarítmica e o gráfico $\ln\{-\ln[1-\chi_t]\}$ contra $\ln t$ para cada taxa de resfriamento permite, por regressão linear, obter o parâmetro K_t e o índice n . A constante K_t considera os efeitos da temperatura durante a cristalização não isotérmica e relaciona-se com a constante K de Avrami através da Equação 4 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$\ln K = \frac{\ln K_t}{\phi} \quad (4)$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento. O índice n é um parâmetro de ajuste ao modelo linear adotado e não deve ser interpretado com o mesmo significado físico adotado no modelo de Avrami.

O modelo cinético mais usado para simulações de processos de cristalização não isotérmica em polímeros é o modelo de Ozawa (OZAWA, 1971). Ele é baseado na forma estendida do modelo de Avrami assumindo que o processo não isotérmico pode ser composto por pequenas etapas isotérmicas.

A característica mais importante do modelo de Ozawa é a possibilidade de comparar os resultados da cristalização durante o contínuo resfriamento com aqueles obtidos através da equação de Avrami em condições isotérmicas. No modelo de Ozawa, os valores de cristalinidade relativa precisam ser obtidos em certa temperatura em diferentes taxas de resfriamento, sendo que a faixa de

temperatura selecionada para análise deve ser bastante estreita (OZAWA, 1971; DI LORENZO e SILVESTRE, 1999). A equação de Ozawa é apresentada na Equação 5.

$$\chi_t = 1 - \exp\left(\frac{-K^*(T)}{\phi^m}\right) \quad (5)$$

onde χ_t é a cristalinidade relativa; $K^*(T)$ é a função de resfriamento de cristalização, a qual está relacionada à taxa global de cristalização e indica o quão rápida a cristalização ocorre; ϕ é a taxa de resfriamento; e, m é a constante de Ozawa, a qual depende do mecanismo de nucleação e da dimensão de crescimento dos cristais (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Se a forma logarítmica da Equação 5 for utilizada, uma relação linear é obtida (Equação 6) e as constantes cinéticas podem, então, serem calculadas.

$$\ln[-\ln(1 - \chi_t)] = \ln K^*(T) - m \cdot \ln \phi \quad (6)$$

Uma regressão linear aplicada ao gráfico $\ln[-\ln(1-\chi_t)]$ versus $\ln \phi$, em uma dada temperatura, fornece a constante m de Ozawa (coeficiente angular da reta) e a função $K^*(T)$ (coeficiente linear da reta) (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Outro modelo cinético desenvolvido por Liu et al. (LIU et al., 1998) é também usado para descrever o processo de cristalização não-isotérmico. Neste modelo, as equações de Avrami e Ozawa são combinadas para um dado valor de cristalinidade relativa conforme a Equação 7.

$$\ln K^*(T) - m \cdot \ln \phi = \ln K(T) + n \cdot \ln t \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser reescrita conforme a Equação 8:

$$\ln \phi = \ln F(T) - b \cdot \ln t \quad (8)$$

onde: $F(T) = [K^*(T)/K(T)]^{1/m}$, refere-se à velocidade de resfriamento do processo; b é a razão entre as constantes de Avrami e Ozawa, ou seja, n / m (LIU et al., 1998).

De acordo com o modelo de Liu, o gráfico de $\ln \phi$ versus $\ln t$ gera uma série de retas para cada valor escolhido de cristalinidade relativa. Os parâmetros cinéticos, $F(t)$ e b , podem, então, ser determinados pelos coeficientes lineares e angulares dessas retas, respectivamente (LIU et al., 1998).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os resíduos de PEAD foram escolhidos em função do quantitativo percentual em massa verificado na Central de Coleta Seletiva da Empresa Brasileira de Meio Ambiente (EBMA) (Figura 10). A EBMA é situada na cidade de Nova Friburgo, região serrana do estado do Rio de Janeiro.

Figura 10 – Fotos da EBMA com especial destaque à Central de Coleta Seletiva



Fonte: o AUTOR.

Embalagens coloridas ou não, de tamanhos e formatos diversos, foram selecionadas baseando-se na codificação numérica (Figura 11). Nesse código, os símbolos são constituídos por um elemento comum, formado por três setas inseridas

em um triângulo e apontadas em sentido horário, e um código numérico – valor 2 para o PEAD.

Figura 11 – Exemplos de embalagens de PEAD encontradas de forma rotineira no lixo doméstico



Fonte: o AUTOR.

Após a coleta na EBMA, as embalagens foram transportadas para o laboratório e lavadas em água corrente com detergente líquido. Tampas, rótulos e resíduos de cola foram retirados. Posteriormente, as embalagens foram secas ao ar e granuladas.

Posteriormente, os grânulos foram imersos em uma solução 1% de hidróxido de sódio e mantidos por 30 minutos, conforme procedimento descrito por Remédio et al. (2009). Após enxague com água corrente até pH neutro, os grânulos foram separados por cor e colocados em estufa para secagem. Finalmente, através do procedimento de partição, os grânulos foram dispostos para as análises.

Na Tabela 4 são apresentadas as embalagens de PEAD selecionadas nesta investigação. Vale ressaltar que as embalagens de PEAD podem apresentar variadas colorações em função dos pigmentos² orgânicos e inorgânicos disponíveis comercialmente. As embalagens coloridas apresentadas neste trabalho foram as mais comuns encontradas como resíduo pós-consumo na Central de Coleta Seletiva de Nova Friburgo.

²Pigmentos são aditivos utilizados para conferir tonalidades de cor aos materiais poliméricos. Na terminologia nacional, utiliza-se o critério de solubilidade no material e diz-se “pigmento” (insolúvel) ou “corante” (solúvel) (RABELLO, 2000).

O processo de escolha do pigmento para ser aplicado ao polímero não depende somente da cor e brilho, mas existem várias outras características que devem ser levadas em consideração para a seleção do pigmento apropriado. Em geral, os fabricantes utilizam um *masterbatch* (concentrado sólido até 30% para pigmentos orgânicos ou até 80% para pigmentos inorgânicos) de cor, o qual é composto pelo colorante, polímero e aditivos (auxiliares de processo e promotores de propriedades específicas no produto final) (RABELLO, 2000).

Tabela 4 - Embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) escolhidas para análise de DSC

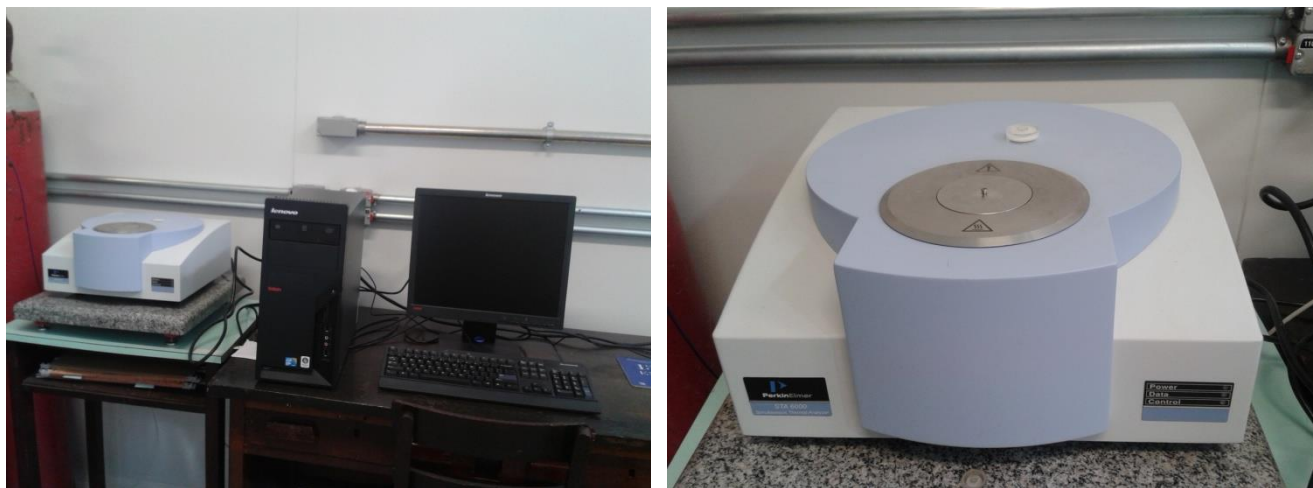
Embalagem	Cor/Agente¹	Visual²	Uso
Produto de limpeza	Pigment Green 7 /ftalocianina de cobre, clorada	Verde	Alvejante
Produto de limpeza	Pigment White 6 /TiO ₂ , rutilo	Branco	Álcool comum
Produto de limpeza	----	Incolor ³	Amaciante
Produto de limpeza	Pigment Yellow 83/diarílico	Laranja	Desengordurante
Produto de limpeza	Pigment Blue 15:0 / Ftalocianina de cobre, cristalização alfa	Azul escuro	Multiuso
Produto de limpeza	Pigment Red 57:1 /monoazoico laqueado com Ca	Rosa	Amaciante
Produto de higiene	Pigment Red 170 / monoazoico derivado de Naftol AS	Vermelho	Xampu
Produto de limpeza	Pigment Violet 23 / dioxazina	Roxo	Multiuso
Produto automotivo	CaCO ₃	Marfim	Lubrificante
Produto de limpeza	Pigment Blue 15:0 / ftalocianina de cobre, cristalização alfa	Azul claro	Amaciante

Legenda: (1) Color index e tipo de colorante conforme consulta ao fabricante e/ou artigos; (2) De acordo com percepção visual; (3) PEAD sem pigmentação.

2.2 Análise térmica

Os resíduos de PEAD foram analisados através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se o equipamento Perkin Elmer, modelo STA-6000, Simultaneous Thermal Analyzer (Figura 12).

Figura 12 – Fotos do equipamento de análise térmica (calorímetro exploratório diferencial, DSC) usado nesta Dissertação



Fonte: o Autor.

Entre 20 mg a 25 mg de cada amostra foram usados. Cápsulas de porcelana foram utilizadas e, em atmosfera de ar sintético, o procedimento de análise ocorreu mediante quatro ciclos simultâneos:

- (i) Aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 210°C com uma taxa de 40°C/min;
- (ii) Isoterma em 210°C por 3 minutos;
- (iii) Resfriamento de 210°C até temperatura ambiente com taxas de 5, 10 e 15 °C/min;
- (iv) Aquecimento da temperatura ambiente até 210°C com taxas de 5, 10 e 15 °C/min.

Antes de cada análise, para fins de calibração do equipamento, um padrão de índio (In) foi utilizado.

Os parâmetros de interesse como a temperatura de cristalização (T_c – correspondente ao pico da exoterma); a temperatura de fusão (T_m – correspondente ao segundo aquecimento e ao pico da endoterma); a entalpia de cristalização (ΔH_c – medida da área sob a exoterma); a entalpia de fusão (ΔH_m – medida da área sob a endoterma); o grau de cristalinidade ($\% \chi_c$ – calculado em relação ao PEAD 100% cristalino); e, outros valores específicos para os modelos cinéticos escolhidos, foram obtidos a partir dos termogramas com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis^{TM®}, versão 10.1.

Os programas estatísticos MINITAB 16^{TM®} e SigmaPlot 12.3^{TM®} foram utilizados na interpretação de dados experimentais (comparações entre amostras e regressões lineares).

2.3 Índice de fluidez

Define-se o índice de fluidez (MFI) como sendo a quantidade em gramas de polímero, que flui durante dez minutos através de um orifício calibrado, em condições de força e de temperatura definidas. Quanto mais viscoso for o material no estado fundido, maior será sua massa molar média e menor será o valor do índice de fluidez.

O índice de fluidez (MFI) das amostras de PEAD foi determinado segundo a norma ASTM D1238, usando-se o equipamento Melt Flow Quick Index, marca Instron (Ceast Division) (Figura 13).

As condições de análise escolhidas, em função de experimentos prévios com as amostras, foram 190°C com uma massa total de 5,00 kg para promover o escoamento.

Figura 13: Medidor de índice de fluidez (MFI) usado nesta Dissertação



Fonte: o Autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do índice de fluidez (MFI) das amostras

Na Tabela 5 são apresentados os valores de MFI das diferentes amostras de polietileno de alta densidade (PEAD).

Tabela 5 - Valores do índice de fluidez das amostras de PEAD

PEAD	Índice de fluidez ¹ (g/10 min)
<i>Verde</i>	1,61 ± 0,06
<i>Branco</i>	1,69 ± 0,27
<i>Incolor</i>	1,27 ± 0,18
<i>Laranja</i>	1,68 ± 0,27
<i>Azul escuro</i>	1,46 ± 0,54
<i>Rosa</i>	1,31 ± 0,07
<i>Vinho</i>	1,14 ± 0,11
<i>Roxo</i>	1,02 ± 0,10
<i>Marfim</i>	1,09 ± 0,10
<i>Azul claro</i>	1,90 ± 0,37

Legenda: (1) Condições de análise: 190 °C, massa total de 5,00 kg

A análise de variância (ANOVA) (ver Apêndice A) pode ser usada na investigação de situações nas quais existem diversas variáveis independentes. Quando são violadas de forma importante as pressuposições de normalidade e homocedasticidade³, não se pode confiar no resultado de uma análise de variância

³Termo utilizado para indicar que as variâncias de uma sequência de variáveis aleatórias são iguais. A palavra homocedástico tem origem grega que combina *homo*, que significa *o mesmo*, com *skedasis*, que quer dizer *dispersão*. O termo e o conceito foram dados por Karl Pearson em 1905 (WITTE et al., 2005).

tradicional, pois a probabilidade de se cometer um erro do Tipo I⁴ afasta-se marcadamente de α . A alternativa não paramétrica para a ANOVA a um critério é o teste de Kruskal-Wallis.

O teste de Kruskal-Wallis⁵ é o teste não paramétrico⁶ utilizado na comparação de três ou mais amostras independentes. Ele nos indica se há diferença entre pelo menos dois deles. A aplicação do teste utiliza os valores numéricos transformados em postos e agrupados em um só conjunto de dados. A comparação dos grupos é realizada por meio da média dos postos (posto médio) (WITTE, et al., 2005). Desta forma, com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, o teste H de Kruskal-Wallis foi conduzido.

Para a análise dos resultados do MFI, as hipóteses estatísticas assumidas foram:

$$H_0: MFI_{\text{Incolor}} = MFI_{\text{Branco}} = MFI_{\text{Marfim}} = \dots = MFI_{\text{Azul claro}}$$

$$H_1 = H_0 \text{ é falsa}$$

As diferenças encontradas entre os valores médios de MFI das amostras de PEAD não foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, não há diferença estatística

⁴Em testes de hipóteses, na Estatística, um erro de tipo I consiste em rejeitar a hipótese nula quando a mesma é verdadeira (WITTE et al., 2005).

⁵Em estatística, o **teste de Kruskal-Wallis** (nomeado após William Kruskal e W. Allen Wallis) é um método não paramétrico usado para testar se um conjunto de amostras provêm da mesma distribuição, sendo uma extensão do teste U de Mann-Whitney para mais de duas amostras. Ele é usado para testar a hipótese nula de que todas as populações possuem funções de distribuição iguais contra a hipótese alternativa de que ao menos duas das populações possuem funções de distribuição diferentes. O equivalente paramétrico ao teste de Kruskal-Wallis é o teste F utilizado na ANOVA 1 fator. Enquanto a análise de variância dos testes depende da hipótese de que todas as populações em confronto são independentes e normalmente distribuídas, o teste de Kruskal-Wallis não coloca nenhuma restrição sobre a comparação. Quando o teste de Kruskal-Wallis conduz a resultados significativos, então pelo menos uma das amostras é diferente das restantes. O teste não identifica onde ocorrem e quantas são as diferenças (WITTE et al., 2005).

⁶Métodos não paramétricos são usados largamente no estudo das populações que são tomadas em ordem de classificação (como um filme que recebe de uma a quatro estrelas de classificação). O uso de métodos não paramétricos também pode ser necessário quando os dados tem um ranking, mas nenhuma interpretação numérica clara, como quando se acessa preferências. Em termos de escala, métodos não paramétricos resultam em dados "em ordem". Como métodos não paramétricos fazem menos suposições, a aplicabilidade deles é mais larga que os correspondentes métodos paramétricos. Em particular, eles podem ser aplicados em situações em que menos se sabe sobre o problema em questão. Além disso, devido a menor dependência de hipóteses, métodos não paramétricos são mais robustos (WITTE et al., 2005).

significativa em um nível de confiança de 95% ($H = 13,83$ com 9 graus de liberdade, $p = 0,129$).

Assim sendo, ainda que as características exatas das diferentes resinas de PEAD não sejam conhecidas (massa molar e número de ciclos de eventuais reciclagens primárias, por exemplo) pode-se inferir, mediante o resultado do teste não paramétrico, que não há diferença relevante no comportamento viscoso das mesmas ou, indiretamente, em suas massas molares médias.

3.2 Análise dos termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de PEAD

Na Tabela 6 são apresentados, resumidamente, os valores encontrados, a partir dos termogramas, para diferentes parâmetros das amostras de PEAD.

De um modo geral, todas as amostras apresentam as mesmas tendências com o aumento das taxas de resfriamento / aquecimento:

- i) Há uma contínua redução nos valores encontrados dos seguintes parâmetros de interesse: a temperatura de cristalização (T_c), a qual é estimada pelo pico da curva exotérmica e corresponde ao máximo valor da taxa de cristalização em cada taxa de resfriamento usada; a entalpia de cristalização (ΔH_c); a entalpia de fusão (ΔH_m); e, o grau de cristalinidade ($\% \chi_c$). A magnitude de tal redução depende da amostra em particular considerada; e,
- ii) Há um deslocamento dos picos das curvas endotérmicas, relativos à temperatura de fusão (T_m), para valores mais elevados.

A cristalização é controlada pela nucleação, ou seja, em baixas velocidades de resfriamento há tempo suficiente para os núcleos serem ativados em temperaturas mais altas. Consequentemente, a cristalização é nucleada em temperaturas maiores quando as amostras de polímero são resfriadas em velocidades mais baixas. Ao contrário, em velocidades de resfriamento mais altas a ativação dos núcleos ocorre em temperaturas mais baixas (HUANG et al., 2005;

ZHANG et al., 2009). Isso explica as tendências observadas, ou seja, a redução dos valores de T_c , ΔH_c , ΔH_m e $\% \chi_c$.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos termogramas para as diferentes amostras de PEAD em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento

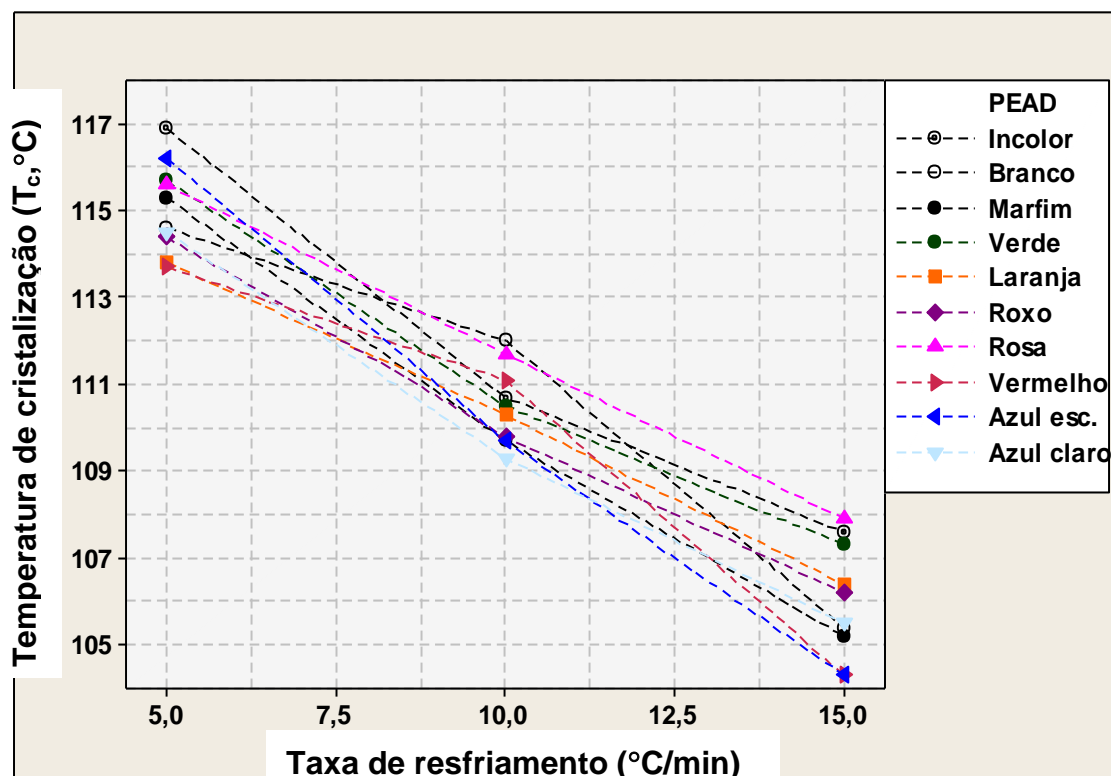
Amostra	Parâmetros					Taxa de aquecimento/resfriamento (°C/min)
	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\% \chi_c^1$	
Incolor	116,9	137,1	254,0	203,6	69,5	5
	110,7	140,7	217,7	191,3	65,3	10
	107,6	144,0	204,7	178,0	60,8	15
Branco	114,6	139,3	214,5	183,0	62,5	5
	112,0	140,0	203,1	166,4	56,8	10
	105,4	145,8	187,9	154,0	52,6	15
Marfim	115,3	133,5	179,9	170,3	58,1	5
	109,7	137,9	172,9	154,8	52,8	10
	105,2	141,6	144,5	127,9	43,7	15
Verde	115,7	137,0	250,5	192,7	65,8	5
	110,5	140,1	213,8	179,5	61,3	10
	107,3	142,6	203,8	172,3	58,8	15
Laranja	113,8	133,5	182,2	173,1	59,1	5
	110,3	136,6	181,4	165,7	58,5	10
	106,4	139,2	168,0	160,0	54,6	15
Roxo	114,4	135,5	192,5	188,3	64,3	5
	109,8	138,3	189,4	166,8	56,9	10
	106,2	141,2	176,3	150,2	51,3	15
Rosa	115,6	135,8	203,9	185,7	63,4	5
	111,7	139,1	199,2	183,1	62,5	10
	107,9	142,5	188,3	180,9	61,7	15
Vermelho	113,7	132,1	167,3	171,0	58,4	5
	111,1	134,8	164,4	167,5	57,2	10
	104,3	138,5	156,3	147,6	50,4	15
Azul escuro	116,2	135,6	215,1	191,5	65,4	5
	109,7	140,8	198,6	186,5	63,7	10
	104,3	146,2	172,1	172,9	59,0	15
Azul claro	114,5	135,7	195,9	179,9	61,4	5
	109,3	140,4	185,9	163,5	55,8	10
	105,5	143,8	181,7	151,8	51,8	15

Legenda: (1) Calculado de acordo com: $\% \chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$, onde ΔH_m^0 p/PEAD 100% cristalino = 293 J/g.

Na Figura 14 são apresentados os valores da temperatura de cristalização (T_c) das diferentes amostras de PEAD em relação às diferentes taxas de resfriamento usadas nesta investigação. Pode-se observar que há pouca variação entre os valores de T_c , mesmo em taxas de resfriamento maiores. A maior diferença verificada, ΔT_c , foi de 3,6°C, alcançada em taxa de 15°C/min de resfriamento entre as amostras azul escuro / vermelho e a amostra rosa. Embora uma interpretação mais acurada deva ser encontrada na análise dos dados da cinética de cristalização,

pode-se inferir de maneira preliminar que as diferentes amostras de PEAD possuem características bastante similares no desenvolvimento do processo de cristalização, ou seja, é difícil concluir que os aditivos comerciais (pigmentos coloridos e/ou cargas) possam agir como agentes nucleantes⁷ efetivos.

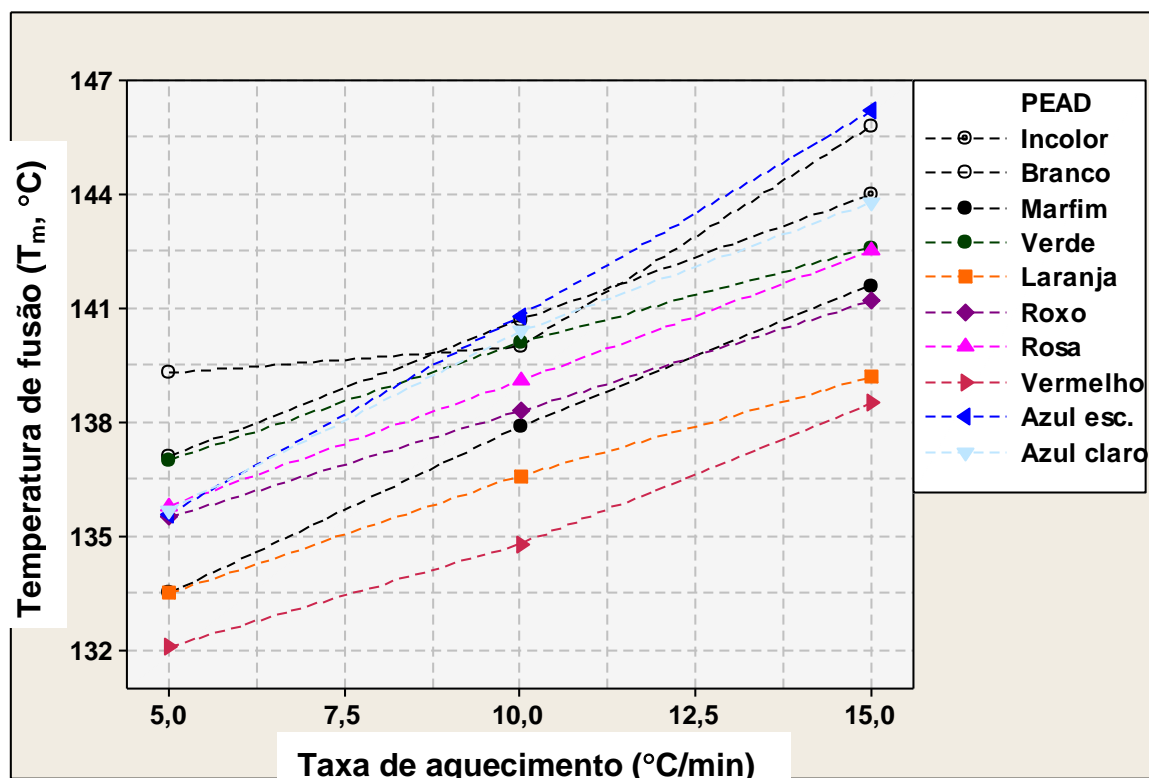
Figura 14 – Variação da temperatura de cristalização, T_c , das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento



Na Figura 15 são apresentados os valores da temperatura de fusão (T_m) das diferentes amostras de PEAD em relação às diferentes taxas de aquecimento usadas nesta investigação. Ao contrário do que foi verificado no caso da T_c , já existe uma maior diferenciação entre as amostras com relação à T_m .

⁷Os agentes nucleantes são usados em polímeros para aumentar a taxa de cristalização. Esses agentes são adicionados em polímeros parcialmente cristalinos para modificar a temperatura de cristalização, o tamanho dos esferulitos, a densidade, o impacto e as propriedades elásticas. Essa contaminação intencional realiza essas funções criando locais de formação cristalina (núcleos de crescimento) (RABELLO, 2000).

Figura 15 – Variação da temperatura de fusão, T_m , das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento



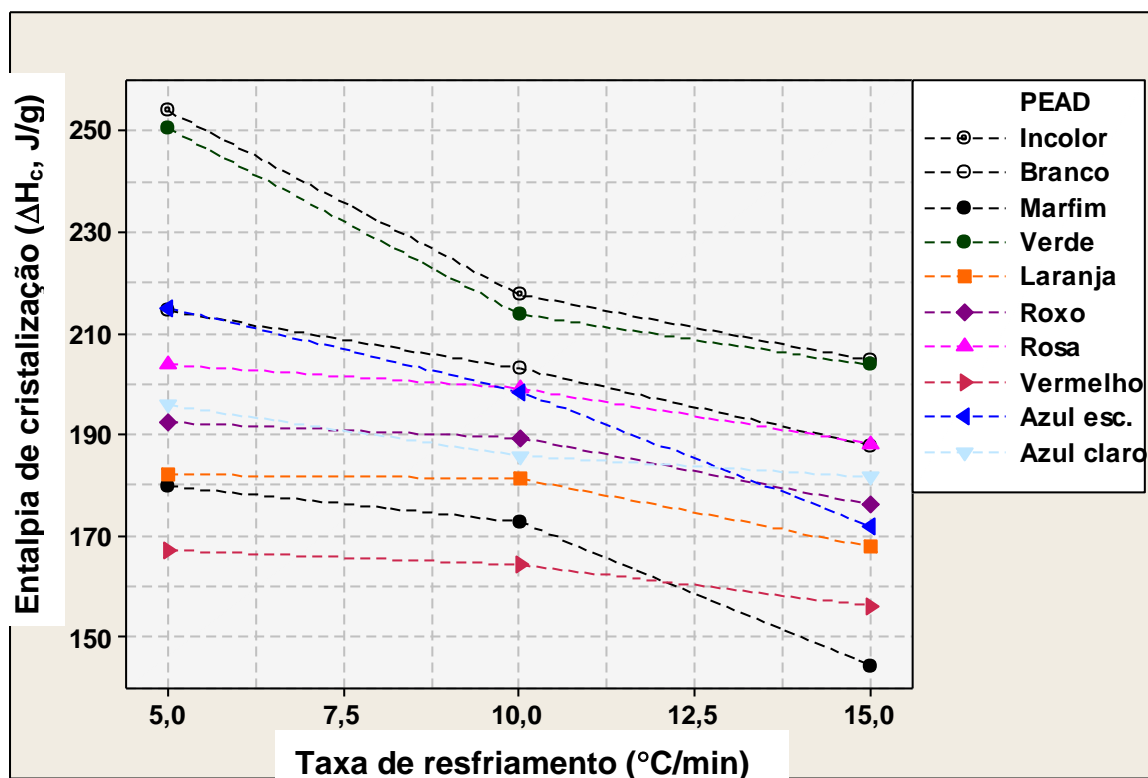
A amostra de PEAD vermelho é a que exhibe os menores valores de T_m , sendo inferior em, aproximadamente, 7,7 °C quanto à fusão quando comparada à amostra PEAD azul escuro na taxa de 15 °C/min.

A T_m é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos (*m*, do inglês *melt*). Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando o polímero do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido) (MANRICH,2005).

Diversos fatores afetam a T_m , assim todo e qualquer fator que leve a um aumento das forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia aumentará o valor da T_m . Além disso, a presença de cargas e/ou aditivos, bem como o tamanho dos cristais que, por sua vez, dependem da cinética de cristalização, também exercem influência (MANRICH, 2005). Assim sendo, a heterogeneidade das amostras de PEAD investigadas são, agora, nitidamente refletidas nos valores experimentais encontrados.

A Figura 16 apresenta os valores para a entalpia de cristalização (ΔH_c) das amostras de PEAD nas diferentes taxas usadas nesta dissertação.

Figura 16 – Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento



Pode ser observado que a amostra de PEAD incolor apresenta os maiores valores de ΔH_c em comparação com as demais amostras, ainda que a diferença para a amostra de PEAD verde seja pequena. Em contrapartida, PEAD vermelho e PEAD marfim possuem valores de ΔH_c substancialmente menores entre as amostras investigadas – valores 34,1% e 29,2% inferiores em relação ao ΔH_c da amostra de PEAD incolor na taxa de 5 °C/min, respectivamente.

A cristalização ocorre abaixo da temperatura de fusão (T_m) e acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Quando a massa cristaliza acima de uma determinada porcentagem, ela não tem mais capacidade de fluir viscosamente. A vibração molecular está associada à capacidade de ocorrer a cristalização: muita vibração impede a estabilização e o crescimento dos núcleos de cristais. Mas, com pouca vibração molecular, as moléculas não têm capacidade de deslocamento para gerar as regiões ordenadas. Portanto, existem dois importantes fatores a serem

controlados durante este processo: taxa de nucleação (envolve o surgimento e a estabilização do mesmo) e a taxa de crescimento do cristal a partir do núcleo estabilizado (MANRICH, 2005).

Desta forma, os valores experimentais encontrados para ΔH_c refletem o maior ou menor conteúdo energético dispendido pelas cadeias poliméricas para a condução do processo de cristalização do PEAD. Ainda que uma avaliação melhor deva ser feita através dos modelos cinéticos apropriados, o que se percebe preliminarmente é que a presença de pigmentos e/ou cargas parece tornar a cristalização mais fácil do ponto de vista energético, particularmente nas amostras marfim e vermelho.

As Figuras 17 e 18 apresentam os valores da entalpia de fusão (ΔH_m) e da cristalinidade ($\% \chi_c$), respectivamente, para as diferentes amostras de PEAD em relação às taxas de aquecimento usadas.

Figura 17 – Variação da entalpia de fusão (ΔH_m) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento

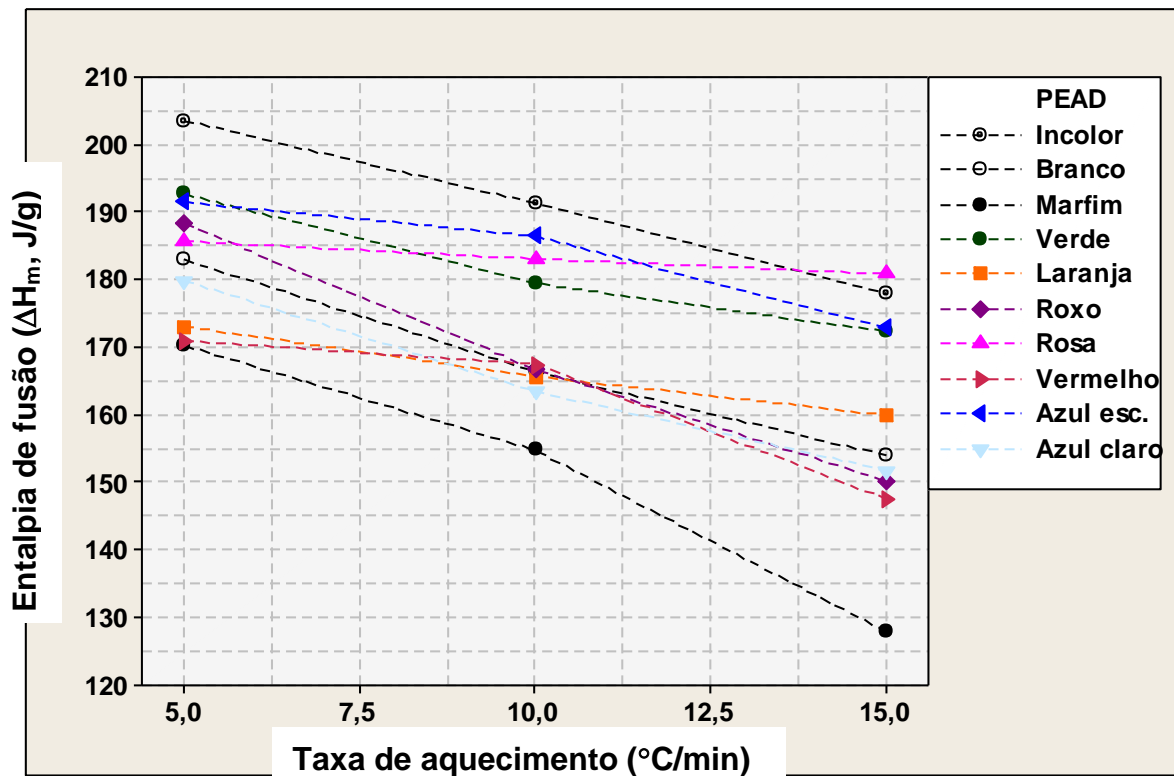
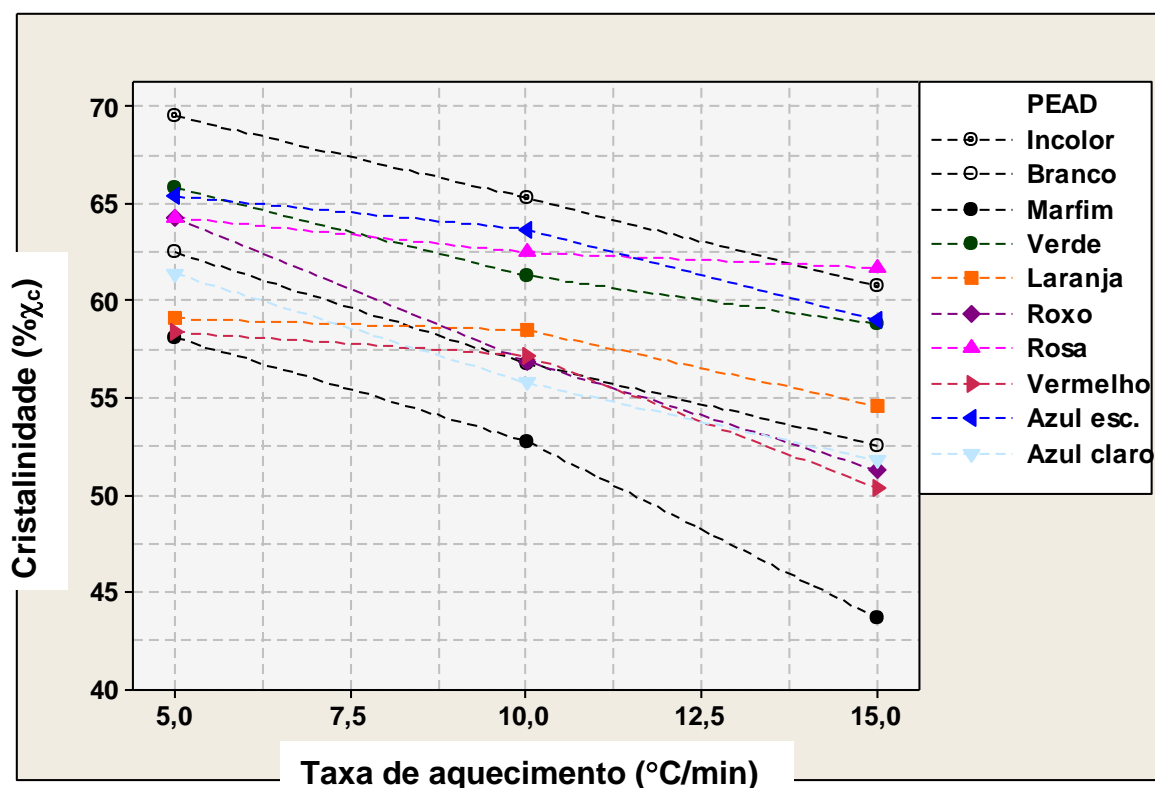


Figura 18 – Variação da cristalinidade ($\% \chi_c$) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento



O PEAD incolor apresenta os maiores valores de ΔH_m e $\% \chi_c$, sobretudo para taxas de aquecimento até 10 °C/min. Por outro lado, a amostra PEAD marfim demonstra os menores valores para os parâmetros citados, enquanto PEAD rosa e PEAD laranja exibem comportamento singular com pouca variação com o aumento da taxa de aquecimento, especialmente para ΔH_m .

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas, e a entalpia de fusão (ΔH_m) pode ser determinada pela área contida sob o pico endotérmico, relacionando-a com a massa da amostra utilizada. Logo, amostras de PEAD com maior cristalinidade irão requerer maior conteúdo energético durante o processo de fusão, o que se verifica pela similaridade dos gráficos das Figuras 17 e 18.

Uma vez que os valores de MFI das diferentes amostras não revelaram do ponto de vista estatístico diferenças relevantes, em um nível de confiança de 95%,

os comportamentos encontrados talvez possam ser atribuídos à distribuição de massa molar das amostras de PEAD e ao efeito da concentração e da natureza dos pigmentos e/ou cargas usadas.

Contudo, uma interpretação efetiva dos parâmetros experimentais determinados a partir dos termogramas, bem como a real influência dos aditivos sobre as amostras de PEAD devem ser alcançadas através da análise da cinética de cristalização, o que será feito no item a seguir.

3.3 Cinética de cristalização das amostras de PEAD em condições não isotérmicas

3.3.1 Análise preliminar – dados dos termogramas das amostras de PEAD

Nos Apêndice B e C estão representadas as curvas obtidas para as diferentes amostras de PEAD a partir da interpretação dos termogramas. No Apêndice B são apresentadas as curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus a temperatura, ao passo que no Apêndice C as curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus o tempo são mostradas.

De um modo geral, as curvas geradas para as diferentes amostras de PEAD nas diferentes taxas de resfriamento (5, 10 e 15°C/min) exibem a mesma forma sigmoidal⁸ característica. Tal formato peculiar implica em três regiões distintas durante o processo de cristalização: (i) uma região não linear na parte inicial da curva em S, o que corresponde à etapa de nucleação; (ii) uma região tipicamente linear, onde se desenvolve a etapa de cristalização primária; e, (iii) uma região na parte final da curva em S também não linear, a qual é correspondente à cristalização secundária – cristalização ocasionada pelo choque de esferulitos em uma etapa posterior de crescimento dos cristais (AKCELRUD, 2007).

Em uma avaliação apenas qualitativa, o que se percebe pelos gráficos apresentados nos Apêndice B e C é que algumas amostras de PEAD, como por

⁸A função sigmóide é uma função matemática de amplo uso em campos como a economia e a computação. O nome "sigmóide" vem da forma em S do seu gráfico (WITTE et al., 2005).

exemplo, as amostras marfim, roxo, vermelho e azul claro parecem ter uma maior tendência à cristalização secundária, devido a perda mais expressiva da linearidade na porção final da curva sigmoideal.

Do ponto de vista quantitativo, o parâmetro mais importante que as curvas dos Apêndice B e C, sobretudo as de cristalinidade relativa versus tempo, podem fornecer é o tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$), ou seja, o tempo necessário para que a amostra atinja 50% do grau de cristalinidade relativa. O $t_{1/2}$ indica diretamente a taxa do processo de cristalização podendo também ser expresso como $1/t_{1/2}$. Se $t_{1/2}$ é pequeno ou $1/t_{1/2}$ é elevado, então, a cristalização é rápida (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Na Tabela 7 são apresentados os valores de $t_{1/2}$ e $1/t_{1/2}$ para as diferentes amostras de PEAD.

Tabela 7 - Parâmetros $t_{1/2}$ e $1/t_{1/2}$ das amostras de PEAD

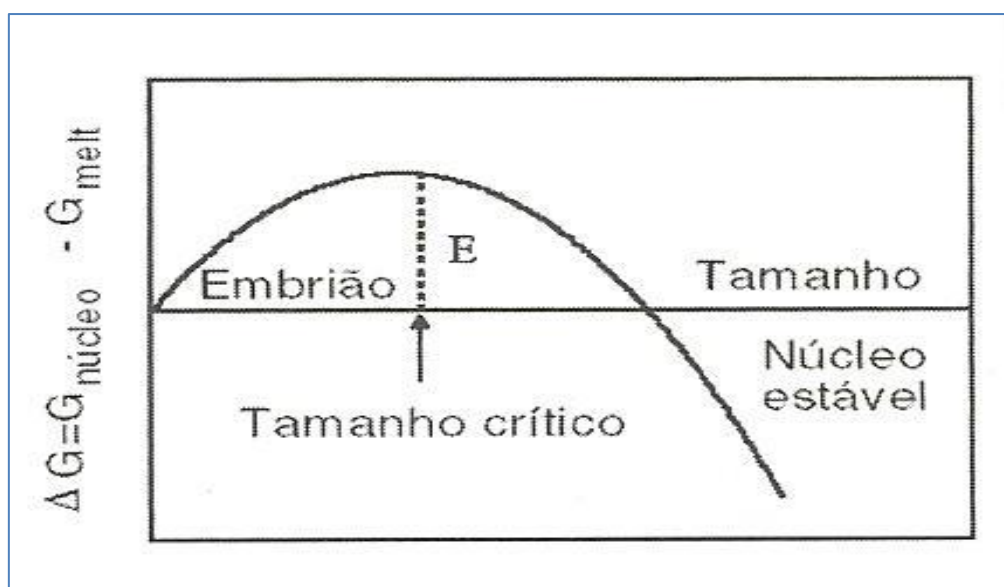
Amostra	Parâmetros		Taxa de resfriamento (°C/min)
	$t_{1/2}$ (min)	$1 / t_{1/2}$ (min ⁻¹ , x 10)	
Incolor	20,80	0,48	5
	11,55	0,87	10
	8,27	1,21	15
Branco	20,80	0,48	5
	11,31	0,88	10
	8,33	1,20	15
Marfim	16,43	0,61	5
	9,52	1,05	10
	7,01	1,43	15
Verde	20,68	0,48	5
	11,46	0,87	10
	8,22	1,22	15
Laranja	21,32	0,47	5
	11,61	0,86	10
	8,40	1,19	15
Roxo	16,62	0,60	5
	9,52	1,05	10
	7,00	1,43	15
Rosa	21,04	0,48	5
	11,60	0,86	10
	8,32	1,20	15
Vermelho	16,79	0,60	5
	9,65	1,04	10
	7,33	1,36	15
Azul escuro	20,88	0,48	5
	11,69	0,86	10
	8,54	1,17	15
Azul claro	16,53	0,60	5
	9,62	1,04	10
	7,11	1,41	15

Fonte: o Autor, 2014.

Os dados experimentais da Tabela 7 demonstram que os valores de $t_{1/2}$ diminuem com o aumento da taxa de resfriamento para todas as amostras de PEAD. O efeito da temperatura sobre a taxa de reações químicas pode ser resumido no princípio básico (*rule of thumb*): “Quanto maior for a temperatura, maior será a velocidade de uma reação” (BRADY et al., 2002). Desta forma, a redução de $t_{1/2}$ segue a coerência esperada. Além disso, a Tabela 7 também permite observar que as amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro demonstram, em todas as taxas de resfriamento investigadas, os menores valores de $t_{1/2}$.

O que força a cristalização a ocorrer no polímero fundido em resfriamento é o abaixamento da energia livre termodinâmica associada com a transformação, de forma que nos processos favoráveis termodinamicamente a variação de energia livre é menor que zero. Entretanto, uma barreira finita de energia de ativação, correspondente à criação de uma superfície, deve ser superada para ocorrer esta mudança (Figura 19). Quando se atinge a energia livre máxima o núcleo está consolidado, não sendo mais facilmente destruído pelo movimento térmico (RABELLO, 2000).

Figura 19 – Mudanças de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização



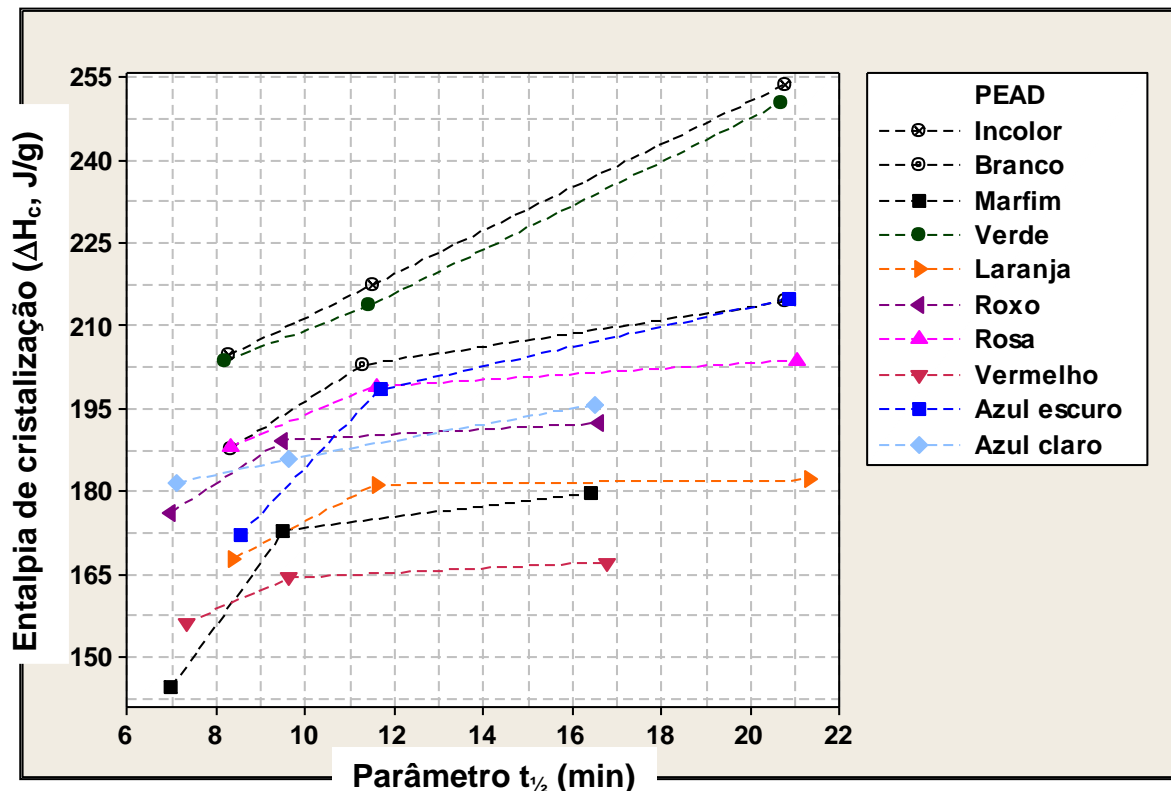
Fonte: RABELLO, 2000.

É possível que os aditivos convencionais, pigmentos e/ou carga (CaCO_3 no caso do PEAD marfim) presentes especificamente nas amostras de PEAD marfim,

roxo, vermelho e azul claro possam ter atuado com algum efeito nucleante. Assim, com a presença de um maior número de centros de nucleação, os segmentos das cadeias poliméricas de PEAD poderiam organizar-se em cristalitos e, posteriormente, permitir o crescimento de esferulitos mais rápido reduzindo o $t_{1/2}$ conforme descrito por Durmus e Yalçinyuva na investigação do polipropileno isotático contendo aditivos comerciais (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Se as amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro cristalizam mais rápido ($t_{1/2}$ pequenos), então, também devem exigir um menor dispêndio de energia para o processo global de cristalização. Na Figura 20 são apresentados os valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) versus o tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$). O gráfico corrobora com a hipótese levantada, embora a amostra de PEAD laranja exija maior investigação para o seu comportamento anômalo.

Figura 20 – Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com a tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$)



3.3.2 Análise da cinética de cristalização – aplicação dos modelos não-isotérmicos

No Apêndice D as curvas obtidas pela aplicação do modelo de Avrami modificado às amostras de PEAD são apresentadas.

Em geral, observa-se em todas as amostras um desvio da linearidade proposta pelo modelo, sobretudo em graus de cristalinidade relativa elevados. O desvio é causado por dois fatores: (i) o modelo não leva em consideração à cristalização secundária; e, (ii) na cristalização não isotérmica, a mudança de temperatura, em uma dada taxa de resfriamento, exerce efeito tanto sobre a nucleação quanto no crescimento dos esferulitos.

Nas Figuras 21 e 22, os parâmetros **K** e **n** são apresentados para as diferentes amostras de PEAD. Os valores foram obtidos mediante regressão linear aplicada ao modelo de Avrami modificado, conforme Equações 3 e 4. O gráfico em forma de barras foi utilizado para demonstrar o melhor ou pior ajuste ao modelo linear, conforme a amostra e/ou taxa de resfriamento utilizada. Os valores dos coeficientes de regressão⁹ se situaram entre 0,83 e 0,97.

O parâmetro **K** é uma constante de taxa que envolve tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais. Na Figura 21, observa-se que os valores de **K** aumentam com a taxa de resfriamento, conforme esperado pelo princípio básico (*rule of thumb*) mencionado anteriormente.

Além disso, as amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro, demonstram os maiores valores de **K** em todas as taxas de resfriamento investigadas (5, 10 e 15°C/min). Este comportamento corrobora com os valores de $t_{1/2}$ e ΔH_c encontrados e discutidos anteriormente.

⁹O coeficiente de regressão (r^2) é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear, em relação aos valores observados. O r^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o r^2 , mais explicativo é o modelo, ou seja, melhor ele se ajusta à amostra (WITTE et al., 2005).

Figura 21 - Parâmetro $\ln K$, estimado pela equação de Avrami modificada, para as diferentes amostras de PEAD em cada taxa de resfriamento

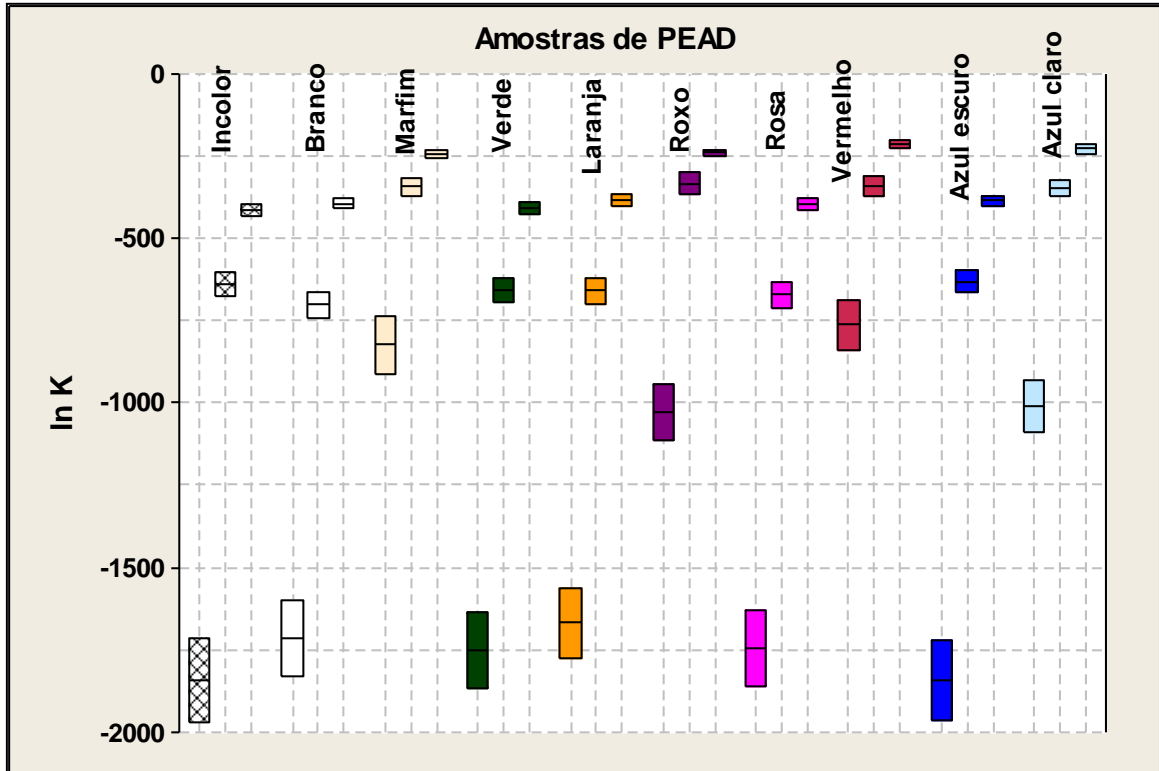
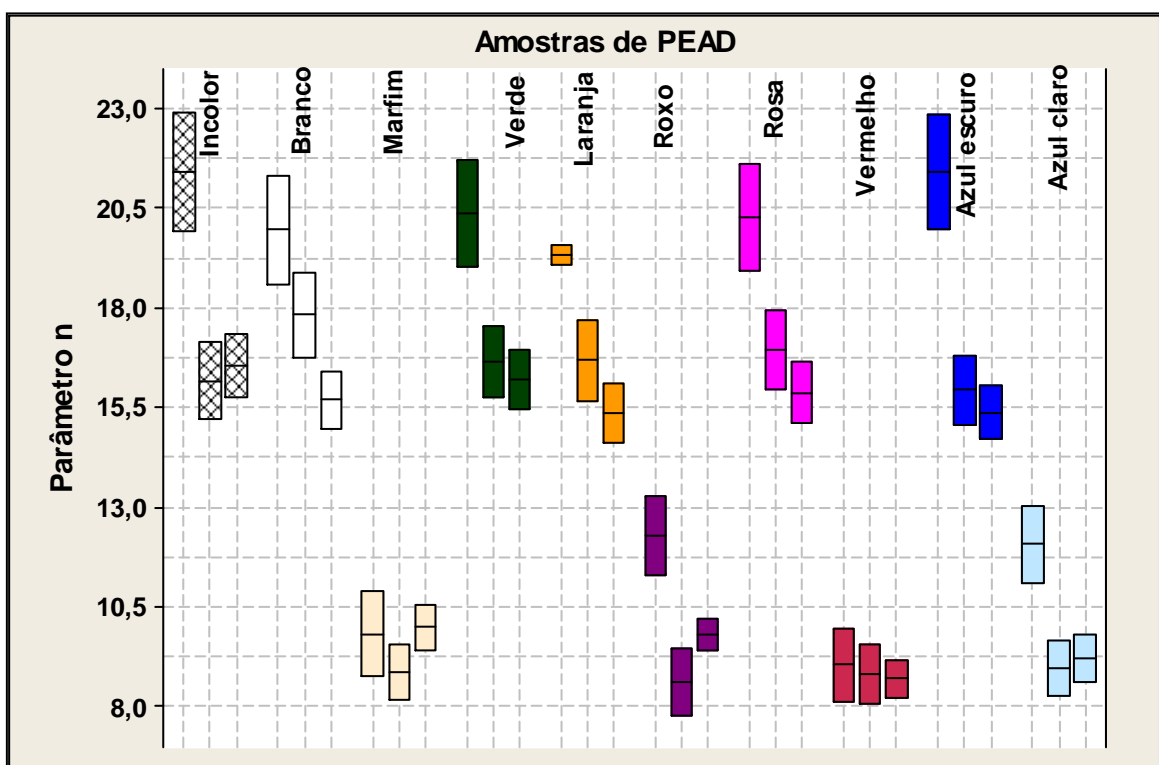


Figura 22 - Parâmetro n , estimado pela equação de Avrami modificada, para as diferentes



A nucleação pode ocorrer de forma homogênea (espontânea) ou heterogênea. Na nucleação homogênea ocorre uma agregação e orientação espontânea das moléculas no estado fundido devido às flutuações de temperatura que possibilitam continuamente a formação e desaparecimento dos aglomerados moleculares. Nestes casos, a energia necessária para a nucleação é fornecida pelo superresfriamento (diferença entre a temperatura de fusão e a de cristalização) (RABELLO, 2000).

Na nucleação heterogênea a presença de impurezas (como resíduos de catalisadores), cargas, pigmentos ou o próprio molde onde ocorre a solidificação servem como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. Enquanto a nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois se precisa de grandes abaixamentos de temperatura para se atingir a energia de ativação necessária, na nucleação heterogênea parte da energia necessária é fornecida pelo nucleante, daí se requerer um menor nível de superresfriamento (RABELLO, 2000).

Assim sendo, nas amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro, a possível existência de uma nucleação heterogênea em maior extensão poderia explicar os elevados valores de **K** encontrados.

O parâmetro **n** (Figura 22), embora não tenha o mesmo significado físico do modelo de Avrami para condições isotérmicas de cristalização, fornece uma indicação qualitativa do mecanismo de crescimento do cristal. Quanto maior o valor de **n**, mais complexo é o cristal formado em termos geométricos. Pode ser observado que as amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro, são as que apresentam os menores valores de **n** para as diferentes taxas de resfriamento investigadas.

BRODA (2003) investigando a morfologia de fibras de polipropileno incolores e coloridas com pigmentos ftalocianina (Pigment Blue 15) e quinacridona (Pigment Violet 19) observou que, em baixas taxas de estiramento, os pigmentos atuavam como agentes de nucleação típicos, ou seja, aumentavam a temperatura de cristalização e a densidade de nucleação. Conseqüentemente, o tamanho dos esferulitos nas fibras coloridas tornava-se menor do que nas fibras incolores.

Desta forma, se nas amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro, houve uma nucleação heterogênea mais efetiva; então, é também de se esperar que um maior número de núcleos tenha sido formado. A conseqüência do aumento da

densidade de nucleação é a redução do tamanho dos esferulitos formados, ou seja, valores menores de n são encontrados. Pelo verificado na Figura 22 para as amostras em questão, percebe-se que há coerência nos valores experimentais encontrados.

No Apêndice E as curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa (OZAWA, 1971; DI LORENZO e SILVESTRE, 1999) à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD são apresentadas. Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os valores de $\ln K^*(T)$ e m obtidos por regressão linear para a faixa de temperatura de 100 – 116°C. O gráfico de barras foi selecionado para apresentar o maior ou o menor intervalo de variação dos parâmetros.

Como pode ser visto no Apêndice E, as curvas obtidas pelo modelo de Ozawa não exibem a linearidade proposta. A mudança de inclinação com a taxa de resfriamento indica que os parâmetros $\ln K^*(T)$ e m não são constantes durante a cristalização não-isotérmica do PEAD, sobretudo em temperaturas mais elevadas dentro da faixa escolhida de 100 – 116°C (ver Figuras 23 e 24). Algumas razões para a imprecisão do modelo são citadas em estudo de LIU et. al. (2010): a cristalização secundária nas amostras; a dependência da espessura das lamelas cristalinas com a temperatura de cristalização; e, a natureza quase isotérmica proposta pelo método.

Figura 23 – Parâmetro $\ln K^*(T)$ para as amostra de PEAD segundo modelo de Ozawa

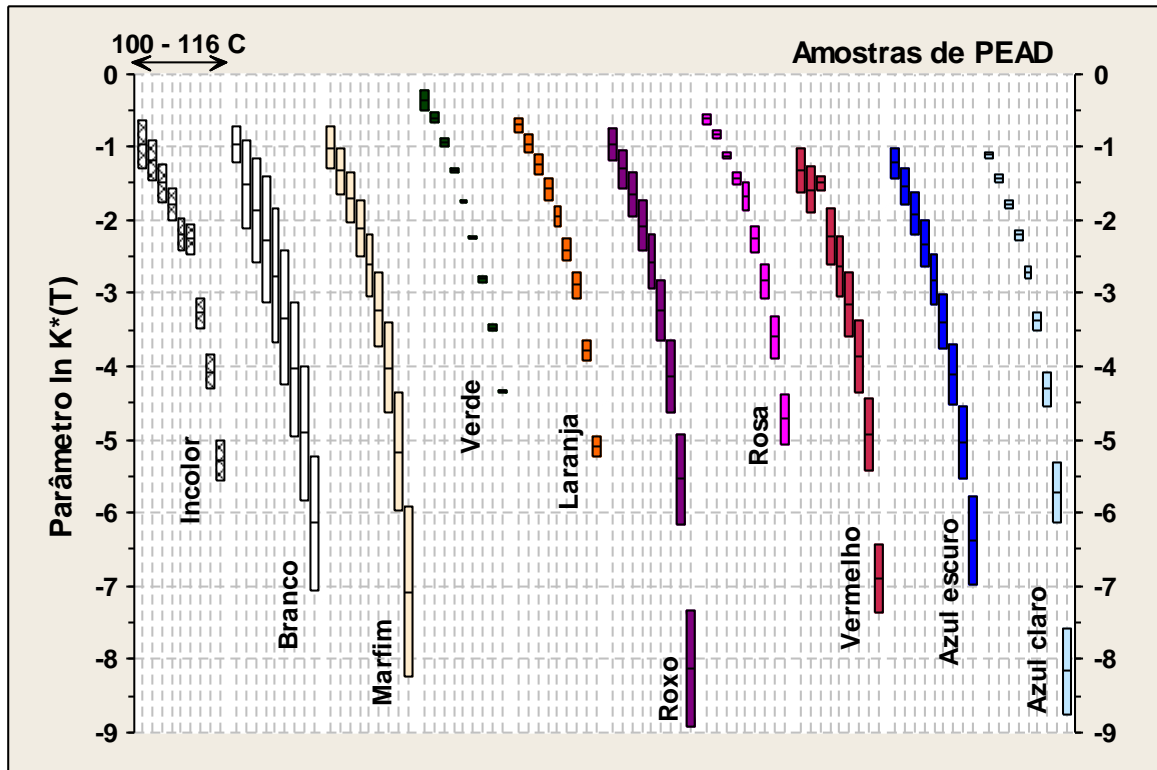
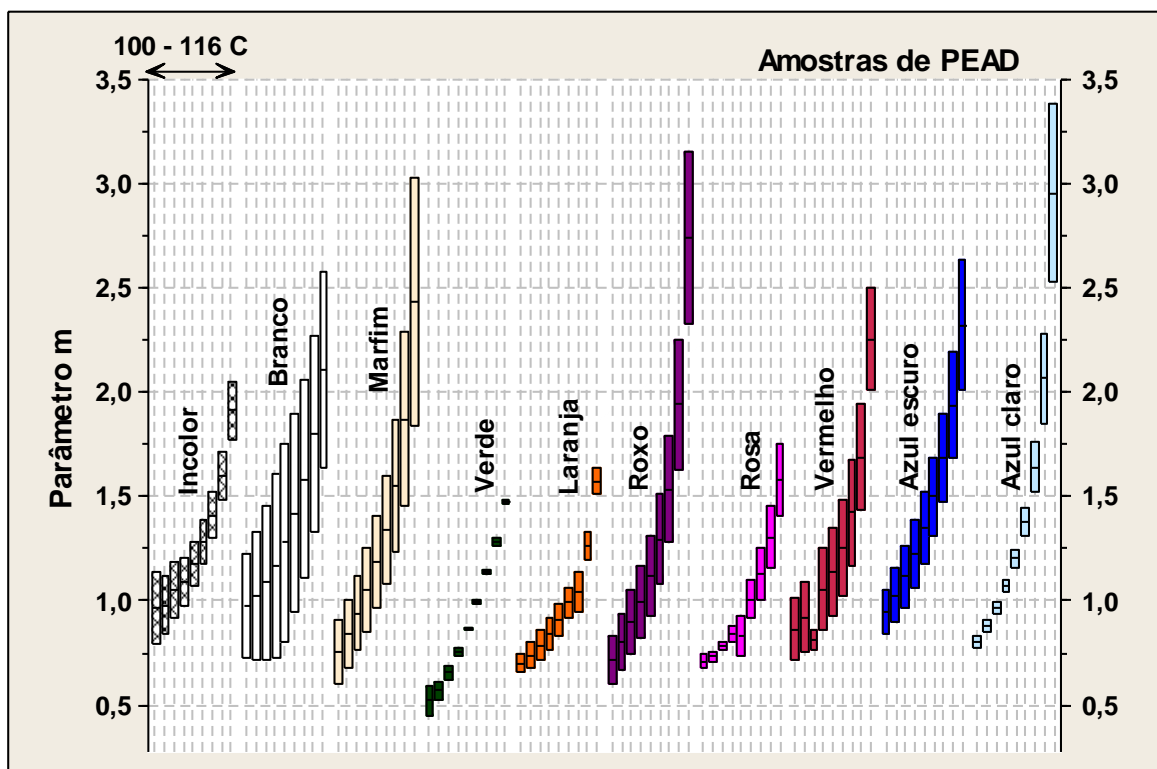


Figura 24 – Parâmetro m para as amostra de PEAD segundo modelo de Ozaw



Assumindo que o modelo de Ozawa possa ser útil nesta investigação, com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, o teste H de Kruskal-Wallis (WITTE, 2005) foi conduzido para verificar as diferenças entre as amostras de PEAD quanto aos parâmetros $\ln K^*(T)$ e m .

As diferenças encontradas entre os valores médios de $\ln K^*(T)$ das amostras de PEAD não foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, não há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 13,297$ com 9 graus de liberdade, $p = 0,15$).

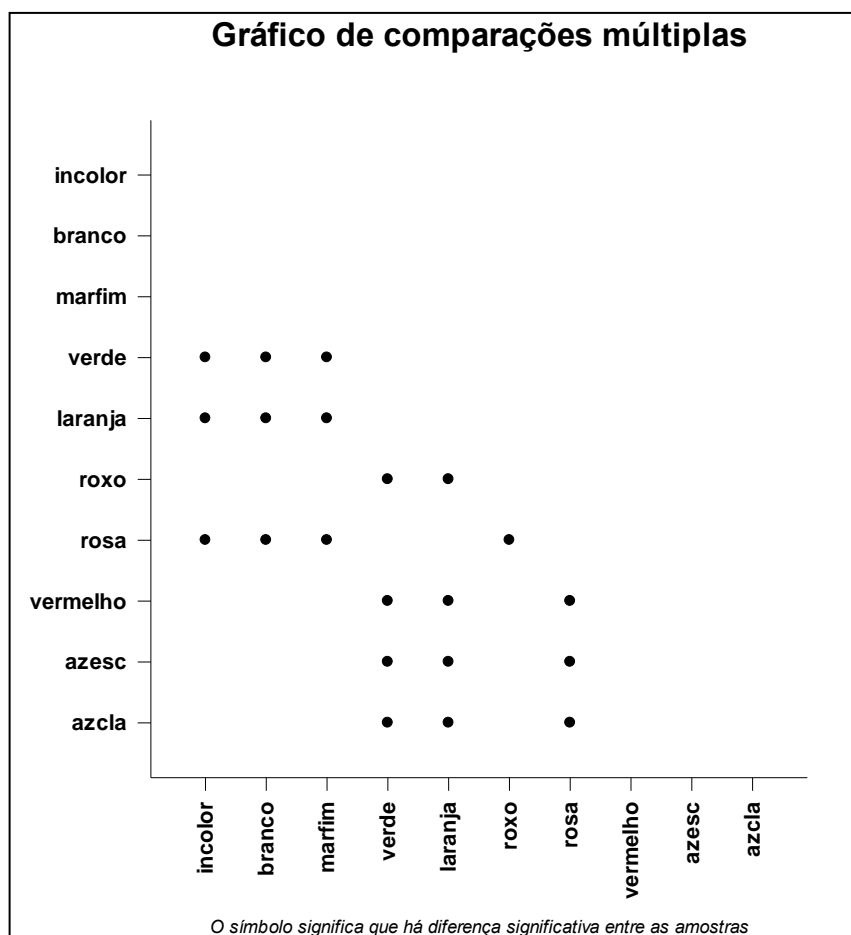
$K^*(T)$ é a função de resfriamento de cristalização, a qual está relacionada à taxa global de cristalização e indica o quão rápido a cristalização ocorre (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009). Isto significa que as amostras de PEAD, independente dos pigmentos e outros aditivos presentes, exibem a mesma taxa em termos de cristalização. No entanto, os resultados experimentais devem ser interpretados com cautela face à imprecisão verificada no modelo de Ozawa e às interpretações mais coerentes encontradas modelo de Avrami modificado.

Em contrapartida, as diferenças encontradas entre os valores médios de m das amostras de PEAD foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 26,863$ com 9 graus de liberdade, $p = 0,001$). Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls)¹⁰ foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 25.

O parâmetro m é a constante de Ozawa, a qual depende do mecanismo de nucleação e da dimensão de crescimento dos cristais (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009). Através da aplicação do teste *post hoc* SNK, observa-se que as amostras de PEAD marfim, roxo, vermelho e azul claro são similares quanto ao processo de cristalização (nucleação e crescimento dos cristais). Tal fato corrobora as observações anteriores verificadas pela aplicação do modelo de Avrami modificado.

¹⁰Testes *post hoc* consistem em comparações em pares planejadas para comparar todas as diferentes combinações dos grupos sendo testados. Assim, é como tomar todos os pares de grupos possíveis e executar um teste t em cada um. Este teste “a posteriori”, procura contornar os inconvenientes do teste t de Student, quando mais de dois tratamentos estão envolvidos no experimento. O teste SNK (Student-Newman-Keuls) procura ajustar o valor de t de acordo com as distâncias entre as médias ordenadas dos tratamentos (FIELD, 2009).

Figura 25 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro m de Ozawa obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



Outro dado importante apresentado pela Figura 25 é o comportamento das amostras de PEAD verde, laranja e rosa, as quais são similares quanto ao parâmetro m , contudo não guardam semelhança com as demais amostras de polietileno.

Além dos diferentes tipos de resinas de PEAD disponíveis no mercado para o processamento por injeção/sopro, as embalagens utilizadas neste estudo podem conter teores variados de pigmentos, aditivos e/ou cargas. Assim, atribuir causas específicas às diferenças encontradas no parâmetro m do modelo de Ozawa torna-se inviável.

No entanto, o índice de fluidez (MFI) das amostras, de acordo com a análise estatística, não apresentou diferenças significativas para um nível de confiança de 95%. Além disso, a presença de aditivos (auxiliares de processamento,

antioxidantes e outros) geralmente ocorre em percentuais pequenos. Desta forma, é possível inferir que os principais efeitos sobre os valores de m possam ser derivados da presença de pigmentos ou cargas nos resíduos de PEAD e, assim, encontrar na literatura investigações que possam embasar os resultados experimentais obtidos.

De acordo com FERREIRA (2012), os pigmentos orgânicos apresentam-se na forma de pequenos cristais aciculares, ou seja, na forma de pequenas agulhas (cristais primários da ordem de $0,05 \mu\text{m}$ a $0,1 \mu\text{m}$), as quais devido à elevada energia superficial e outros fatores formam aglomerados. Esses aglomerados podem, então, atuar como núcleos de cristalização gerando esferulitos cujo desenvolvimento acaba restrito pela elevada densidade de nucleação.

Um exemplo pode ser encontrado no trabalho de EDER e WLOCHOWICZ (1989), os quais investigaram o efeito de pigmentos orgânicos sobre os parâmetros cinéticos da cristalização isotérmica da poliamida-6 na faixa de 468 – 478 K. Foi encontrado que os pigmentos B Blue e BB Red são agentes nucleantes ativos, o que foi atribuído às estruturas cristalinas dos mesmos.

Assim, é possível inferir que nas amostras de PEAD verde, laranja e rosa, a concentração dos pigmentos usados e a dispersão dos mesmos na matriz polimérica possam estar entre os principais fatores que ocasionaram similaridade no processo de cristalização (parâmetros m de Ozawa e $t_{1/2}$ equivalentes), embora a amostra laranja apresente valores inferiores de ΔH_c , ΔH_m e $\% \chi_c$ (Figuras 16, 17 e 18, respectivamente).

O último modelo cinético aplicado nesta investigação foi desenvolvido por LIU et al. (1998). As curvas geradas pela aplicação do modelo de Liu, usado na faixa de 5 a 95% de cristalinidade relativa, são apresentadas no Apêndice F.

As Figuras 26 e 27, por sua vez, apresentam os parâmetros $F(T)$ e b do modelo obtidos por regressão linear. A representação em gráfico de barras mais uma vez foi usada para dar uma ideia da variação nos valores dos parâmetros, de acordo com a maior ou menor adequação dos dados experimentais.

Figura 26 – Variação do parâmetro $\ln F(T)$, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD

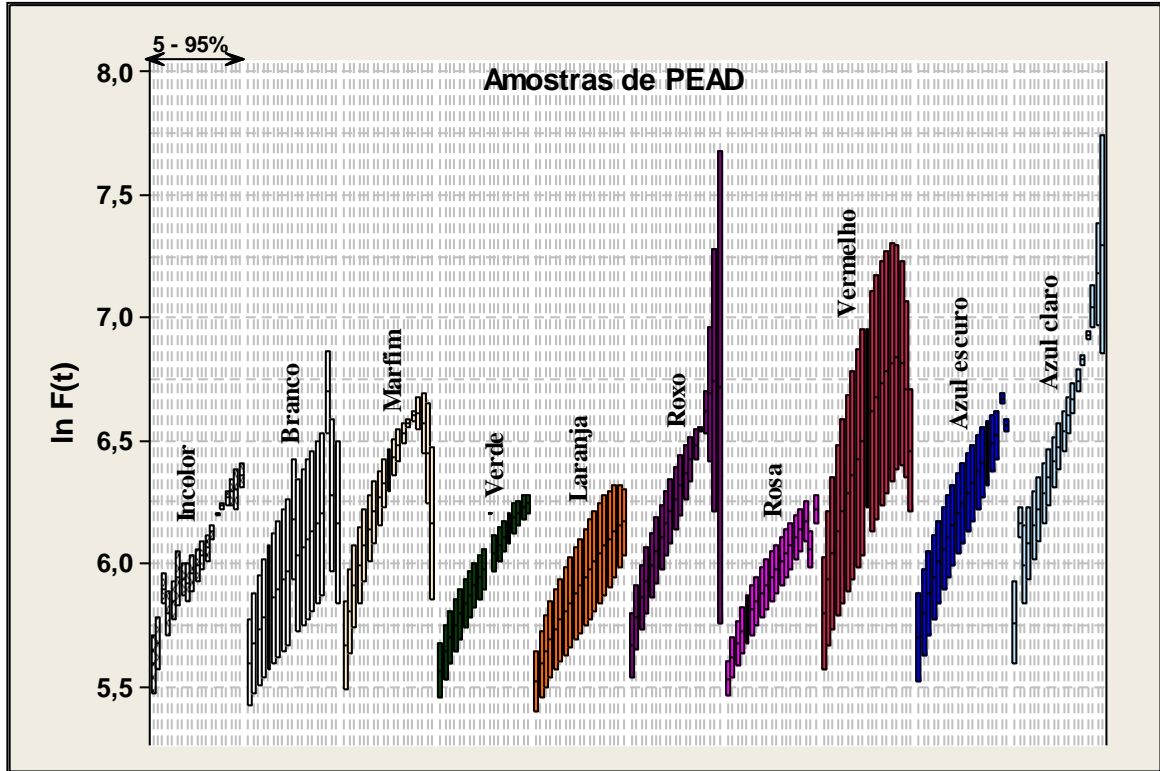
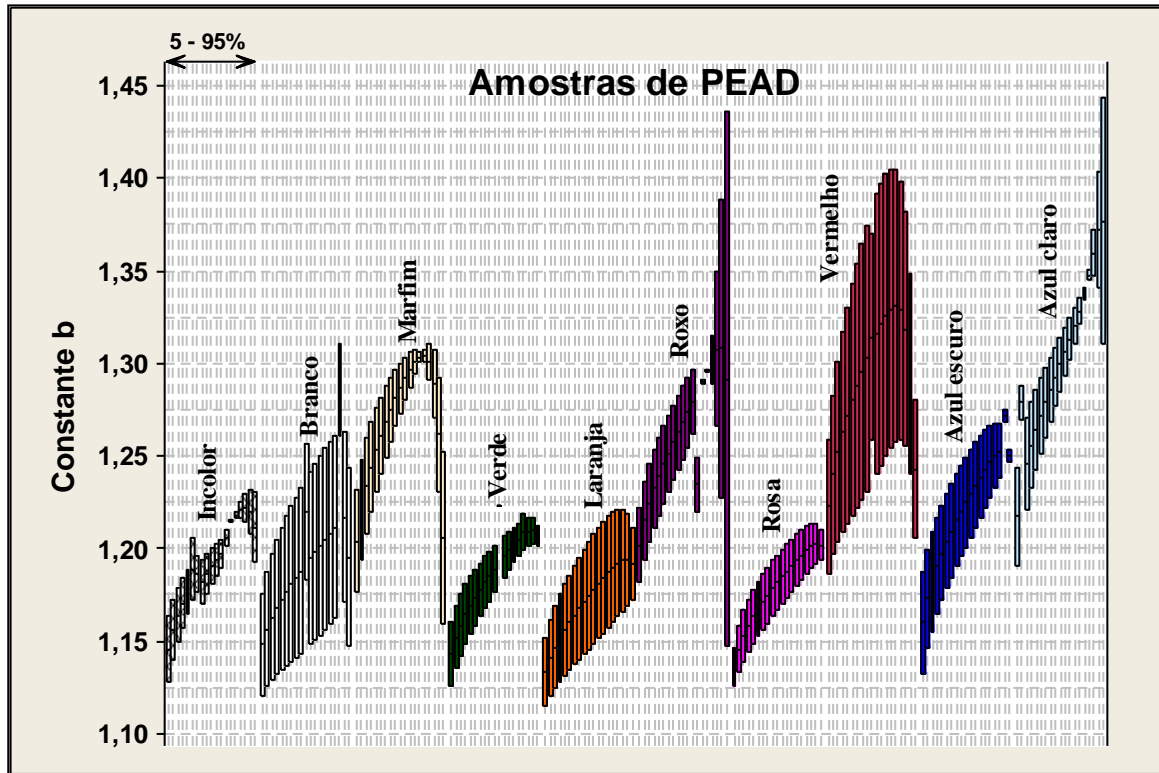


Figura 27 - Variação do parâmetro **b**, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD



O parâmetro **F(T)** refere-se à velocidade de resfriamento do processo de cristalização, enquanto o parâmetro **b** é a razão entre as constantes de Avrami e Ozawa, ou seja, n / m (LIU et al., 1998). Nas Figuras 26 e 27 percebe-se a dificuldade da adequação do modelo de Liu, sobretudo para as amostras de PEAD branco e vermelho, além das amostras de PEAD marfim, roxo e azul claro nos estágios finais de cristalização ($\chi_t \geq 80\%$).

MANDELKERN et al. (1981) estudaram a morfologia da cristalização de polietilenos lineares e ramificados em condições controladas não isotérmicas. Eles provaram que várias formas morfológicas poderiam ser desenvolvidas a partir de mudanças sistemáticas na massa molar, quantidade de ramificações e temperatura de têmpera (*quenching temperature*).

Assim sendo é possível que nas amostras de PEAD branco, vermelho, marfim, roxo e azul claro, a presença de pigmentos ou cargas (CaCO_3 no caso do PEAD marfim e TiO_2 para o caso do PEAD branco), associado aos fatores de

MANDELKERN et al. (1981), tenha ocasionado um maior desvio da linearidade proposta pelo modelo de LIU et al. (1998).

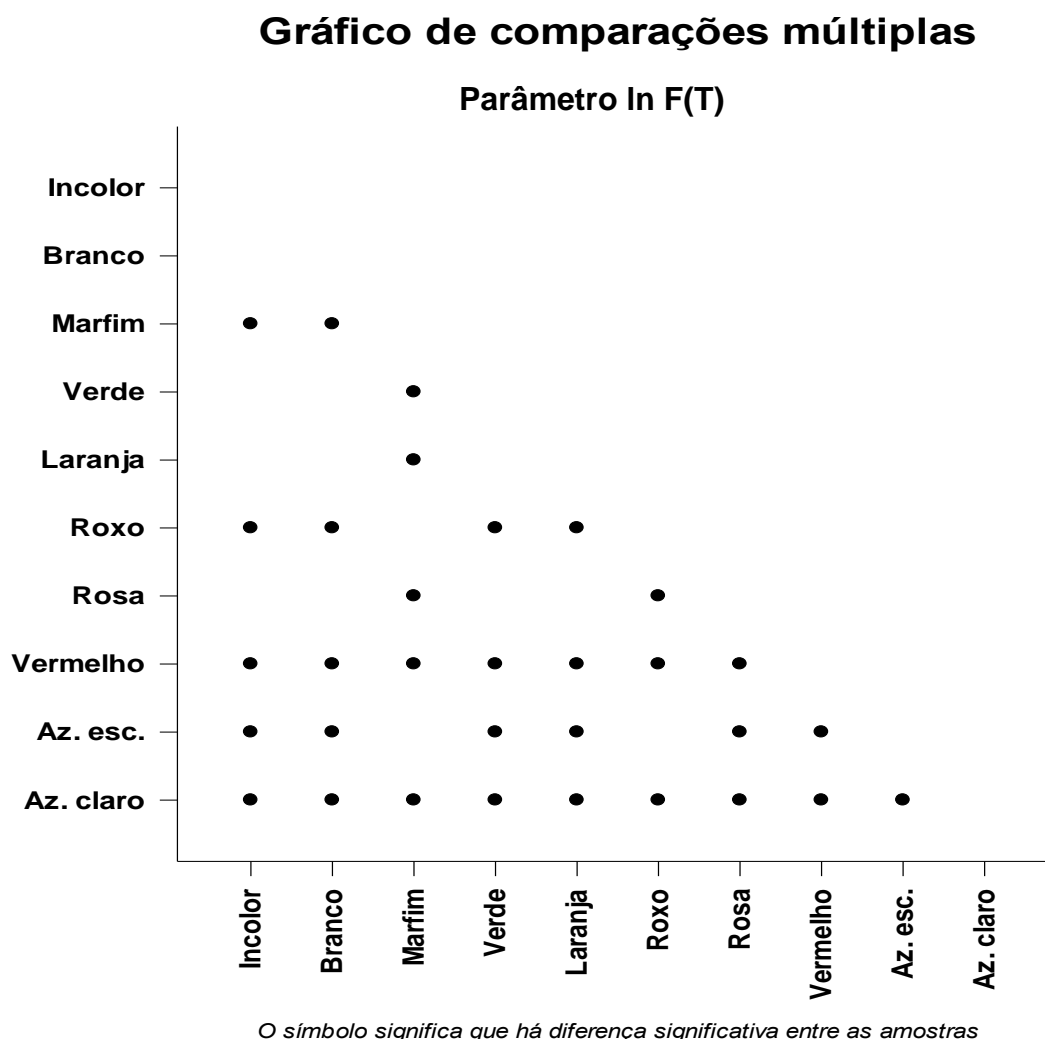
Com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, o teste H de Kruskal-Wallis (WITTE, 2005) foi conduzido para verificar as diferenças entre as amostras de PEAD quanto aos parâmetros $\ln F(T)$ e b .

As diferenças encontradas entre os valores médios de $\ln F(T)$ das amostras de PEAD foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 98,857$ com 9 graus de liberdade, $p \leq 0,001$). Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls) foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 28.

Para um determinado valor de cristalinidade relativa, χ_t , um elevado valor de $F(T)$ significa que uma taxa de resfriamento alta é necessária para que χ_t seja alcançado na unidade de tempo, ou seja, há uma indicação da dificuldade do processo de cristalização ocorrer. Através da Figura 26 e da análise estatística representada na Figura 28, percebe-se que:

- A amostra de PEAD vermelho é a que exibe os maiores valores de $\ln F(T)$ para o intervalo χ_t de 5-95%. Pelo teste SNK, somente as amostras de PEAD azul escuro e azul claro guardam similaridade para um nível de confiança de 99%. O resultado é coerente com os dados apresentados anteriormente na análise dos termogramas – PEAD vermelho possui os mais baixos valores de cristalinidade ($\% \chi_c$) e temperatura de fusão cristalina (T_m);
- Por sua vez, a amostra PEAD incolor (polietileno sem pigmentos ou cargas) exibe os menores valores de $\ln F(T)$ analogamente às amostras de PEAD branco, laranja, verde e rosa. Em tal amostra, o processo de cristalização não isotérmica parece ser facilitado, corroborando com os dados obtidos nos termogramas – valores mais elevados de temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade ($\% \chi_c$);

Figura 28 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro $\ln F(T)$ de Liu obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



DURMUS e YALÇINYUVA (2009) em investigação sobre os efeitos de pequenas quantidades de aditivos comerciais (antioxidantes, estabilizantes, etc.) sobre a taxa de cristalização do *i*-PP (polipropileno isotático) determinaram que esses tipos de aditivos não causam aumento na taxa global de cristalização do PP. Contrariamente, eles limitam a taxa de crescimento do cristal. Por sua vez, BRODA (2003) em investigação sobre a estrutura de fibras de polipropileno coloridas com uma mistura de pigmentos quinacridona e ftalocianina observou que em mais baixas taxas de estiramento, os pigmentos caracterizavam-se por alta eficiência nucleante.

Em outro estudo, TANG et al. (2004) investigaram a ação de agentes orgânicos nucleantes e nanopartículas inorgânicas, assim como seus compósitos

híbridos, na temperatura de cristalização e morfologia do *i*-PP. Eles demonstraram que em condições não isotérmicas de cristalização, há um aumento de 7°C na T_c do *i*-PP quando há uma cobertura efetiva das nanopartículas de ZnO com uma triamina alifática. WO e TANNER (2010) analisaram o efeito da presença de pigmento orgânico (ftalocianina de cobre) e inorgânico (azul ultramarino) no *i*-PP. Foi constatado que enquanto o pigmento inorgânico mostra um pequeno efeito, o pigmento orgânico ocasionava um pronunciado aumento da taxa de nucleação e da viscosidade.

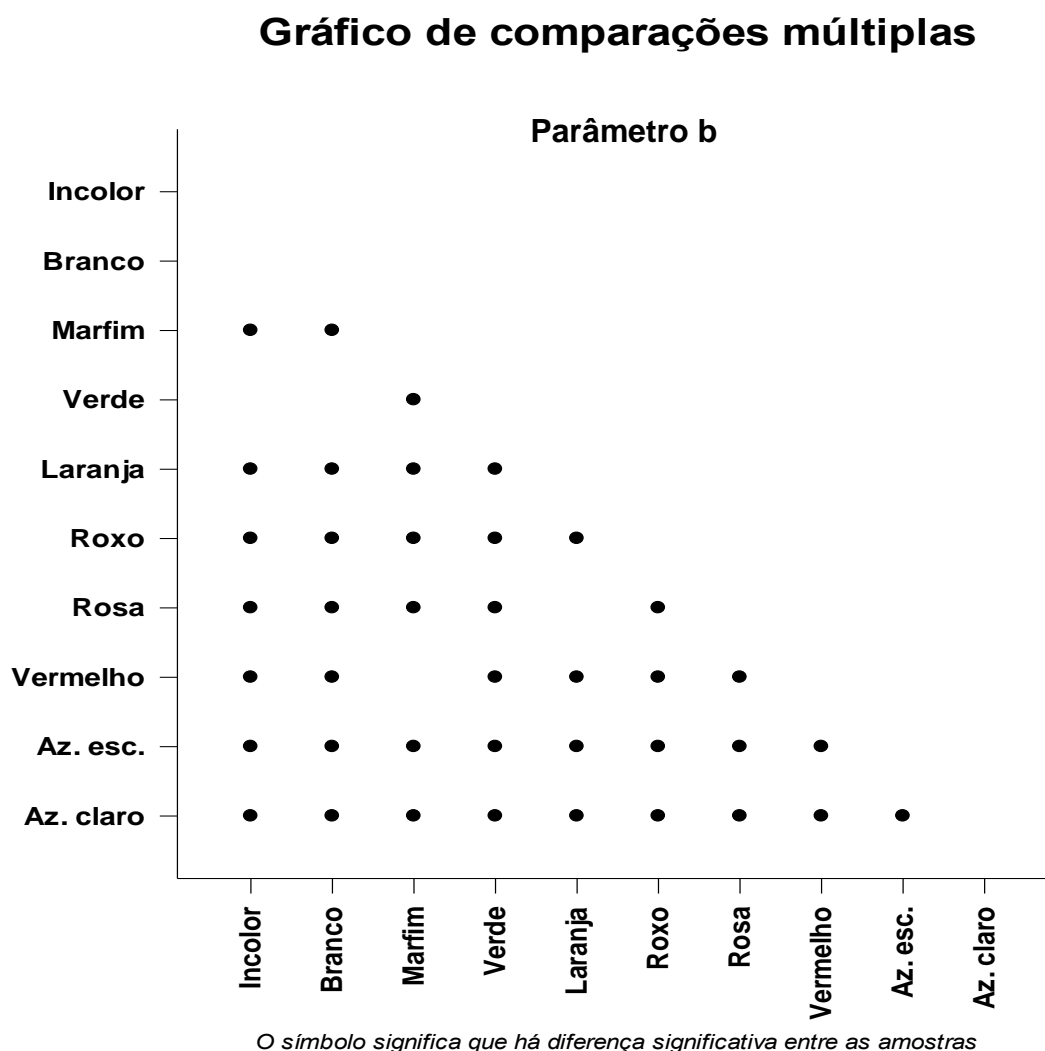
Desta forma, os valores experimentais encontrados para o parâmetro $\ln F(T)$ sugerem que há uma maior facilidade de cristalização em composições de PEAD contendo pigmentos orgânicos que produzem as cores rosa, laranja e verde, sendo tais amostras similares em comportamento verificado no PEAD incolor. Por sua vez, amostras como o PEAD de coloração vermelha, azul claro, azul escuro, marfim e roxo, não parecem ter a taxa do processo de cristalização reduzida, ou seja, não há indícios de uma ação efetiva ocasionada pela presença do pigmento ou carga.

Em relação ao parâmetro b , as diferenças encontradas entre os valores médios das amostras de PEAD foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 215,814$ com 9 graus de liberdade, $p \leq 0,001$). Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls) foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 29.

O parâmetro b pode ser entendido como um parâmetro ligado à morfologia cristalina das amostras e é definido como a razão entre as constantes de Avrami e Ozawa, ou seja, n / m (LIU et al., 1998). Através das Figuras 27 e 29, percebe-se que:

- As amostras de PEAD incolor, branco e verde exibem valores similares para o parâmetro b , ou seja, as razões n / m das amostras são equivalentes ao longo do processo de cristalização, $5\% \leq \chi_t \leq 95\%$. Iguais comportamentos são encontrados para os conjuntos: azul escuro, marfim e roxo; laranja e rosa; e, marfim e vermelho;
- Por sua vez, o PEAD azul claro não guarda similaridade com nenhuma outra amostra investigada.

Figura 29 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro **b** de Liu obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



Assim sendo, nos conjuntos citados de amostras de PEAD provavelmente há etapas de crescimento dos cristais similares, o que proporcionaria uma morfologia final equivalente. Tal hipótese pode ser parcialmente corroborada quando os dados de tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$) (ver Tabela 7) e do parâmetro **n** (ver Figura 22), obtidos pela equação de Avrami modificada, são verificados.

3.3.3 Análise da cinética de cristalização – cálculo da energia de ativação para o processo não isotérmico

Na análise de DSC, a energia de ativação do processo de cristalização pode ser determinado pela equação de Kissenger (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999) considerando a variação da temperatura do pico de cristalização, T_c , com a taxa de resfriamento, ϕ .

A Equação 9 representa a equação Kissenger (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999):

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{T_c}\right]} = -\frac{\Delta E_a}{R} \quad (9)$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento; T_c é a temperatura do pico de cristalização (K); ΔE é a energia de ativação¹¹ do processo de cristalização (kJ mol^{-1}); e, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Quando o parâmetro $\ln(\phi/T_c^2)$ é plotado contra $1/T_c$, a inclinação da reta proporciona a energia de ativação do processo.

No entanto, VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (2003) sugerem que a equação de Kissenger não é aplicável em processos de cristalização em condições não isotérmicas. Assim, nesta investigação será utilizado o método diferencial de isoconversão proposto por Friedman (SAENG SUWAN et al., 2011) e representado pela Equação 10.

$$\ln\left[\frac{d\chi_t(T)}{dt}\right] = \ln|Af[\chi_t(T)]| - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

¹¹É a energia mínima que os reagentes precisam para que inicie a reação química. Esta energia mínima é necessária para a formação do complexo ativado. Quanto maior a energia de ativação mais lenta é a reação porque aumenta a dificuldade para que o processo ocorra. Quanto menor a energia de ativação menor a “barreira” de energia, mais colisões efetivas e, portanto, uma reação mais rápida (ATKINS e DE PAULA, 2006).

onde $\chi_t(\mathbf{T})$ é a cristalinidade relativa; t é o tempo; \mathbf{A} é um fator pré-exponencial; e, $f[\chi_t(\mathbf{T})]$ é o modelo de cristalização. Para um determinado valor de cristalinidade relativa, $\chi_t(\mathbf{T})$, a inclinação da reta gerada pela plotagem de $\ln[d\chi_t(\mathbf{T})/dt]$ contra $1/T$ determina \mathbf{E}_a/R .

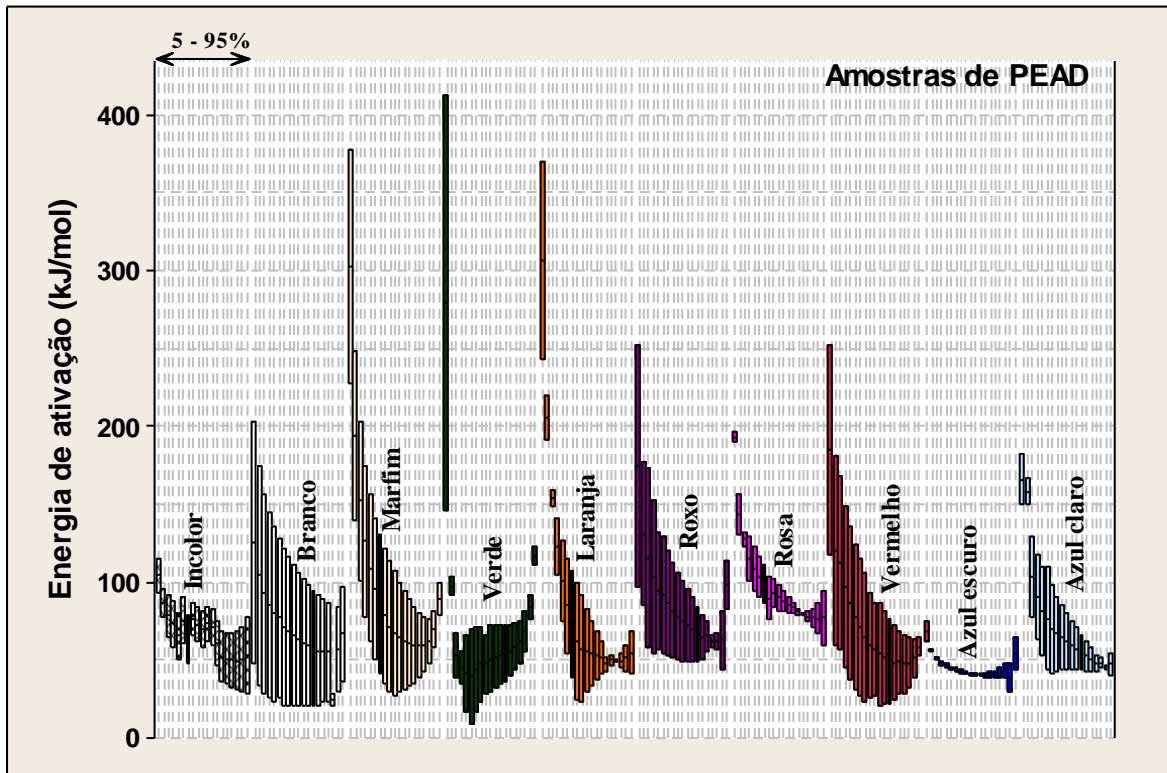
Na Figura 30 são apresentados os valores calculados para a energia de ativação, \mathbf{E}_a , necessária para a cristalização não isotérmica das diferentes amostras de PEAD dentro do intervalo de 5% a 95% de cristalinidade relativa (χ_t). A representação em gráfico de barras mais uma vez foi usada para dar uma ideia da variação no valor do parâmetro, de acordo com a maior ou menor adequação dos dados experimentais.

Pode ser observado que:

- As amostras de PEAD marfim, verde e laranja apresentam os valores mais elevados de \mathbf{E}_a para os estágios iniciais de cristalização ($5\% \leq \chi_t \leq 10\%$), ainda que tais dados também reflitam a dificuldade de adequação dos dados experimentais ao modelo linear proposto; e,
- Em todas as amostras, há uma diminuição progressiva da \mathbf{E}_a à medida que a cristalização atinge valores mais elevados de χ_t .

CHEW et al. (1989) investigaram a cinética de cristalização do polietileno em condições isotérmicas e não-isotérmicas. Em outro estudo, THE et al. (1994) estudaram o comportamento de cristalização do polipropileno, polietileno e das blendas dos mesmos através de dilatometria, calorimetria exploratoria diferencial (DSC) e microscopia óptica. Em tais investigações foi observado que: (i) a nucleação do polietileno é pseudo-homogênea com uma saturação dos sítios nos primeiros estágios do processo de cristalização; (ii) o crescimento dos cristais é inicialmente linear, mas diminui nos estágios finais da cristalização; e, (iii) a morfologia de crescimento muda de esferulitos inicialmente em forma de anéis redondos até axialitos, com o aumento da temperatura de cristalização.

Figura 30 – Energia de ativação do processo de cristalização não isotérmico para as diferentes amostras de PEAD na faixa de $5 \leq \chi_t(T) \leq 95\%$



RABELLO (2000) afirma que na nucleação heterogênea, a presença de impurezas (como resíduos de catalisadores), cargas ou pigmentos serve como núcleos de cristalização, o que reduz a energia livre crítica para a consolidação do núcleo, acelerando o processo global de cristalização.

Assim, se nas amostras de polietileno marfim, verde e laranja, o início do processo de cristalização exige um maior gasto energético, talvez seja porque exista uma má dispersão do pigmento ou carga no interior da matriz polimérica o que resulta em uma maior dificuldade inicial de formação dos primeiros núcleos de cristalização. No entanto, uma vez formados os núcleos, o processo de crescimento dos cristais de PEAD parece transcorrer em patamares de energia semelhantes ao da amostra de PEAD incolor.

Com auxílio dos programas SigmaPlotTM®12.3 e MinitabTM®16, o teste H de Kruskal-Wallis (WITTE, 2005) foi conduzido para verificar as diferenças entre as amostras de PEAD quanto ao parâmetro E_a .

As diferenças encontradas entre os valores médios de E_a das amostras de PEAD foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 59,840$ com 9 graus de liberdade, $p \leq 0,001$). Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls) foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 31.

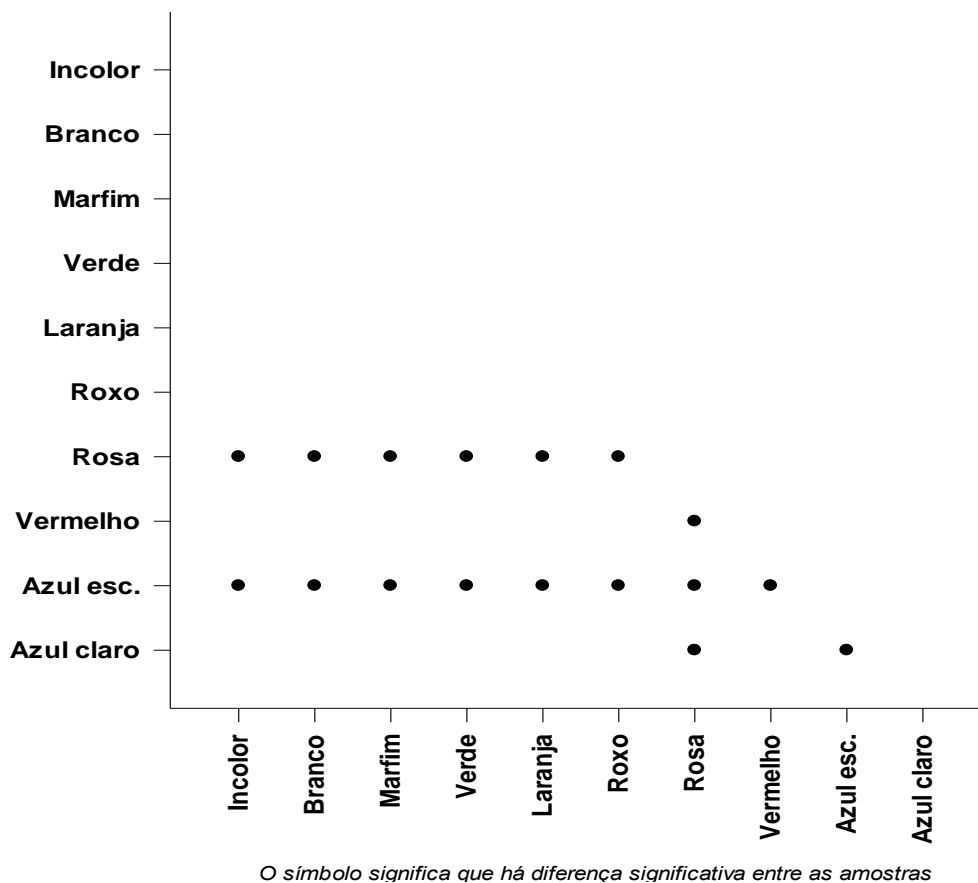
Através da Figura 31 é verificado que:

- O processo de cristalização do PEAD ocorre, de acordo com a análise SNK em um nível de confiança de 99%, de forma similar para a maioria das amostras investigadas. Em outras palavras, ainda que existam diferenças nas etapas de nucleação e/ou crescimento dos cristais, os quantitativos gerais de energia são equivalentes; e,
- Em contrapartida, as amostras de PEAD rosa e PEAD azul escuro exibem comportamento anômalo em relação às demais amostras.

A amostra de PEAD rosa, de acordo com a análise dos termogramas, apresenta um grau de cristalinidade ($\% \chi_c$) variando entre 63,4% e 61,7% quando a taxa de resfriamento passa de 5°C/min para 15°C/min (Figura 18). Além de praticamente não haver variação no $\% \chi_c$ (variação de apenas 2,7%), a entalpia de fusão (ΔH_m) do PEAD rosa também pouco é alterada para as taxas de resfriamento estudadas (Figura 17).

Figura 31 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro E_a obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas

Gráfico de comparações múltiplas



Como os parâmetros cinéticos do modelo de Avrami modificado $\ln K$ e n , respectivamente Figuras 21 e 22, são da mesma magnitude do que àqueles para a amostra de PEAD incolor, o que se pode inferir é que no PEAD rosa a presença do pigmento parece não exercer influência significativa sobre a taxa de nucleação e crescimento dos cristais. Hipótese que pode ser corroborada pelos valores de $t_{1/2}$ (ver Tabela 7). Ademais, há também pequena variação global de E_a dentro da faixa de cristalinidade relativa $5 \leq \chi_t(\mathbf{T}) \leq 95\%$ estudada.

A análise SNK também aponta que a amostra de PEAD azul escuro é diferente de todas as demais. Pelos termogramas, embora o PEAD azul escuro siga o mesmo padrão de comportamento do PEAD rosa, a variação nos valores experimentais de $\% \chi_c$, T_c e T_m é maior - em média, 10% quando a taxa de resfriamento passa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para $15^\circ\text{C}/\text{min}$ (ver Tabela 6). O tempo de meia-vida

de cristalização ($t_{1/2}$) também é da mesma magnitude do PEAD incolor. Todavia, a variação global de E_a é ainda menor sendo quase constante para uma extensa faixa de $\chi_t(\mathbf{T})$ (ver Figura 30).

JIASHENG e PINGSHENG (2003) investigaram a cinética de cristalização não isotérmica de compósitos de polietileno de alta densidade com nanopartículas de SiO_2 . De acordo com os autores, as nanopartículas de SiO_2 tem dupla função na matriz de PEAD – (i) atuam como agente nucleante, acelerando o processo de cristalização não isotérmica e reduzindo, por exemplo, o $t_{1/2}$; (ii) adsorvem os segmentos moleculares de PEAD, o que bloqueia os movimentos e torna mais difícil a cristalização (os segmentos necessitam de mais energia, maior E_a , para produzir os arranjos cristalinos).

Vários são os fatores que podem afetar a ação de agentes denominados nucleantes em poliolefinas. Assim sendo, talvez a melhor dispersão e a natureza do pigmento, além de uma eventual maior mobilidade das cadeias poliméricas de polietileno, na amostra PEAD azul escuro tenha permitido que elevados valores de $\% \chi_c$ (65,4% contra 69,5% do PEAD incolor em $5^\circ\text{C}/\text{min}$, conforme Tabela 6) possam ser atingidos sem que uma barreira energética expressiva tenha que ser superada – os valores de E_a situam-se, em média, abaixo de 50 kJ/mol.

CONCLUSÕES

A heterogeneidade da natureza das embalagens de PEAD – *grade* específico de resina utilizada, concentração exata do pigmento presente, presença de aditivos e/ou cargas – inviabiliza atribuir causas específicas às variações nos parâmetros cinéticos encontradas.

No entanto, os resultados de índice de fluidez (MFI) não apresentaram diferenças significativas em um nível de confiança de 95%; e, além disso, o teor de aditivos (auxiliares de processamento, antioxidantes, antiestáticos e outros) é, em geral, pequeno. Assim sendo, foi inferido que o tipo colorante e/ou carga presente nas embalagens é o principal, ainda que não o único, agente responsável pelos efeitos observados.

Se o modelo de Ozawa mostrou-se impreciso para uma interpretação correta do processo de cristalização não isotérmica, os modelos de Avrami modificado e Liu permitiram verificar que, dependendo do tipo de colorante ou carga encontrada, há diferenças importantes - os cristais adquirem uma geometria mais complexa ou são formados com maiores valores de constante de taxa. Porém, excetuando-se as amostras de PEAD rosa e, sobretudo, PEAD azul escuro, os valores de energia de ativação do processo global de cristalização são equivalentes entre as amostras nos diferentes estágios de cristalinidade relativa.

Como a microestrutura é um dos fatores que afeta o desempenho mecânico e o processamento dos artefatos, os dados experimentais encontrados ressaltam a atenção que deve ser dada durante o reaproveitamento de resíduos de PEAD, particularmente, embalagens coloridas pós-consumo.

SUGESTÕES

Para a continuidade desta investigação, como sugestões para trabalhos futuros podemos citar:

- Comparações dos parâmetros experimentais, referentes à cinética de cristalização, com dados obtidos a partir de amostras de PEAD comerciais e usadas para o mesmo fim, ou seja, a fabricação de embalagens diversas;
- Avaliação das propriedades mecânicas das diferentes amostras de PEAD buscando-se relações entre, por exemplo, a resistência à tração e o grau de cristalinidade encontrado;
- Avaliação das propriedades reológicas das diferentes amostras de PEAD, a fim de também inferir-se sobre a microestrutura das mesmas; e,
- Misturas entre as amostras de cores claras (PEAD incolor, branco e marfim) e entre as amostras de cores diversas (PEAD pigmentado pelas demais matizes – verde, laranja, etc.). O objetivo é verificar como tais amostras, frutos de misturas dos polietilenos, se comportarão com relação às propriedades físico-mecânicas, térmicas e reológicas.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. O estado Cristalino. In: _____. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007. p. 108-168.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of Biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47. n. 2, p. 89- 144, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1238 – 13**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, 2013, 15 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5033 – 00**: Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics. West Conshohocken, 2000, 6 p.

AN, Y.; DONG, L.; MO, Z.; LIU, T.; FENG, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(β -hydroxybutyrate). **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 36, n. 8, p. 1305–1312, 1998.

ASKELAND, D. R. **Ciencia e ingeniería de los materiales**. 3. ed. México: International Thompson Editores, 2008, p. 182-189.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13230**: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis. Rio de Janeiro, 2008, 8 p.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Velocidades das reações. In: _____. **Físico-química biológica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006. p. 201-222.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, vol. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Cinética Química. In: _____. **Química Geral**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002, 2. ed. vol.2, p. 453-487.

BRODA, J. Morphology of the noncoloured and coloured polypropylene fibres. **Polymer**, v. 44, p. 1619-1629, 2003.

_____. Structure of polypropylene fibres coloured with a mixture of pigments with different nucleating ability. **Polymer**, v. 44, p.6943-6949, 2003.

CALCAGNO, C. I. W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com**

montmorilonita. 2007. 97 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciências dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

_____. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Carlos: Artliber Editora, 2004.

CARVALHO, B. M.; BRETAS, R. E. S. Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maleico. **Polimeros: ciência e tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 305-311, 2006.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IANOSHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimetria. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.

CHEW, S.; GRIFFITHS, J. R.; STACHURSKI, Z. H. The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions. **Polymer**, v. 30, p. 874-881, 1989.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Uma organização mantida por empresas privadas que trabalha para conscientizar a sociedade sobre a importância da redução, reutilização e reciclagem de lixo através de publicações, pesquisas técnicas, seminários e bancos de dados. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>>. Acesso em: julho de 2014.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica/org**. por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes Cavalheiro. São Carlos: IQSC, 2012. 40 p.

DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers, **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 917-950, 1999.

DURMUS, A.; YALÇINYUVA, T. Effects of additives on non-isothermal crystallization kinetics and morphology of isotactic polypropylene. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 489-498, 2009.

EDER, M.; WLOCHOWICZ, A. Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene. **Polymer**, v. 23, p. 1593-1595, 1983.

_____; _____. Crystallization kinetics of polyamide 6 containing pigments. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 751-763, 1989.

FERREIRA, E. K. **Estudo dos pigmentos e suas aplicações em materiais termoplásticos**. 2012. 101 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnólogo de Polímeros). Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, Sorocaba, 2012.

FIELD, A. **Descobrimo a estatística usando o SPSS**. 2. ed. São Paulo: ARTMED Editora, 2009.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the royal society**, v. 364, p. 2115–2126, 2009.

HUANG, S. J. Polymer waste management – biodegradation, incineration and recycling. **Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 593-597, 1995.

HUANG, Y. P.; CHEN, G. M.; YAO, Z.; LI, H. W.; WU, Y. Non-isothermal crystallization behavior of polypropylene with nucleating agents and nano-calcium carbonate. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 11, p. 2753-2760, 2005.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. **Polymer**, v. 19, n. 10, p. 1142-1144, 1978.

JIASHENG, Q.; PINGSHENG, H. Non-isothermal crystallization of HDPE/nano-SiO₂ composite. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2299-2304, 2003.

LAGE, R. O. **Processamento e caracterização de polietileno reticulado por silano**. 2007. 56f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

LEJA K.; LEWANDOWICS, K. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 2, p. 255-266, 2010.

LESTER, G. H. **Chapter1: History and physical chemistry of HDPE**. Disponível em: < <http://www.parsethylene-kish.com/UserFiles/Uploads/HDPE%20Corrugated%20pipe-chapter-1-history-physical-chemistry-hdpe.pdf>>. Acesso em: 17/04/2014.

LIU, Y.; WANG, L.; HE, Y.; FAN, Z.; LI, S. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(L-lactide). **Polymer International**, 59, p.1616-1621, 2010.

MANCINI, S. D.; NOGUEIRA, A. R.; KAGOHARA, D. A.; SCHWARTZMAN, J. A. S.; MATTOS, T.; ROSA, A. H. Influência do tipo de coleta (comum ou seletiva) na reciclagem de filmes de poliolefinas pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 289-296, 2008.

MANDELKERN, L.; GLOTIN, M.; BENSON, R. A. Supermolecular structure and thermodynamic properties of linear and branched polyethylenes under rapid crystallization conditions. **Macromolecules**, vol.14, n.1, p.22-34, 1981.

MANRICH, S. Introdução à estrutura e propriedade dos polímeros. In: _____. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2005. p.19-63.

MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. **Identificação de plásticos: Uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos: Editora da UFSCar, 1997.

MARINHO, J. R. D. Propriedades físicas, mecânicas e estruturais. In: _____. **Macromoléculas e Polímeros**. Barueri: Editora Manole Ltda., 2005, p. 55-117.

NASCIMENTO, N. F.; SILVA, N. T.; THIM, G. P. **Estudo da cinética de cristalização de mulita**. <<http://www.bibl.ita.br/ixencita/artigos/FundNatalia.pdf>>
Data de acesso: 17/04/2014.

OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2002. 104 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150-158, 1971.

RABELLO, M. Pigmentos. In: _____. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 143-157.

_____. Agentes Nucleantes. In: _____. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 158-170.

REMÉDIO, M. V. P.; ZANIN, M.; TEIXEIRA, B. A. N. Caracterização do Efluente de Lavagem de Filmes Plásticos Pós-Consumo e Determinação das Propriedades Reológicas do Material Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 9, n. 4, p.177, 1999.

ROLIM, A. M. **A reciclagem de resíduos plásticos pós-consumo em oito empresas do Rio Grande do Sul**. 2000. 142 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SAENGSUWAN, S.; TONGKASEE, P.; SUDYOADSUK, T.; PROMARAK, V.; KEAWIN, T.; JUNGSUTTIWONG, S. Non-isothermal crystallization kinetics and thermal stability of the in situ reinforcing composite films based on thermotropic liquid crystalline polymer and polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, n. 3, p. 1017-1026 (2011).

SPINACÉ, M. A. DA S.; PAOLLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TANG, J.; WANG, Y.; LIU, H.; BELFIORE, L. A. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. **Polymer**, v. 45, p. 2081-2091, 2004.

THE, J. W.; BLOM, H. P.; RUDIN, A. A study on the crystallization behavior of polypropylene, polyethylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods. **Polymer**, v. 35, n. 8, p.1680-1687, 1994.

TRÍPLICE COR. Uma empresa especialista em dispersão e comercialização de corantes e pigmentos em todo Brasil. Disponível em: <<http://www.tripliceor.com.br>> Acesso em: julho de 2013.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 2, p. 681-686, 2003.

ZHANG, J.; CHEN, S.; SU, J.; SHI, X.; WANG, X.; XU, Z. Non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of EAA with different acrylic acid content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 3, p. 959-967, 2009.

WITTE, R. S.; WITTE, J. S. **Estatística**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 2005.

WO, D.; TANNER, R. I. The impact of blue organic and inorganic pigments on the crystallization and rheological properties of isotactic polypropylene. **Rheological Acta**, v. 49, p.75-88, 2010.

APÊNDICE A - Conceitos estatísticos

A análise de variância (ANOVA) é uma técnica que pode ser utilizada para analisar situações nas quais existem diversas variáveis independentes. Nessas situações, a ANOVA informa como essas variáveis independentes interagem umas com as outras e que efeitos essas interações apresentam sobre a variável dependente.

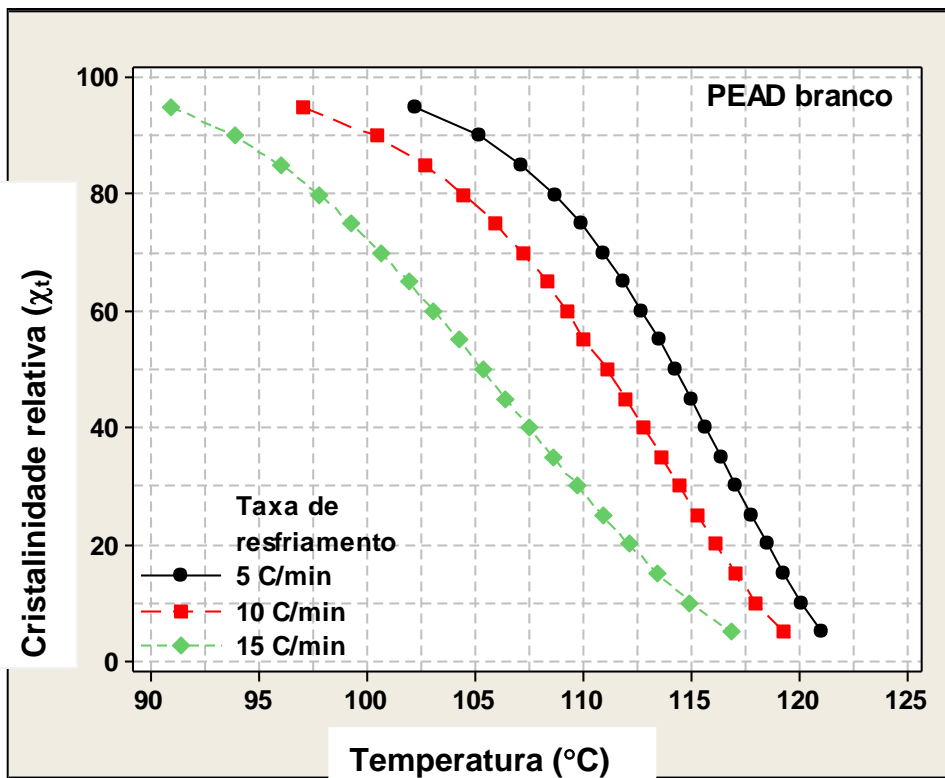
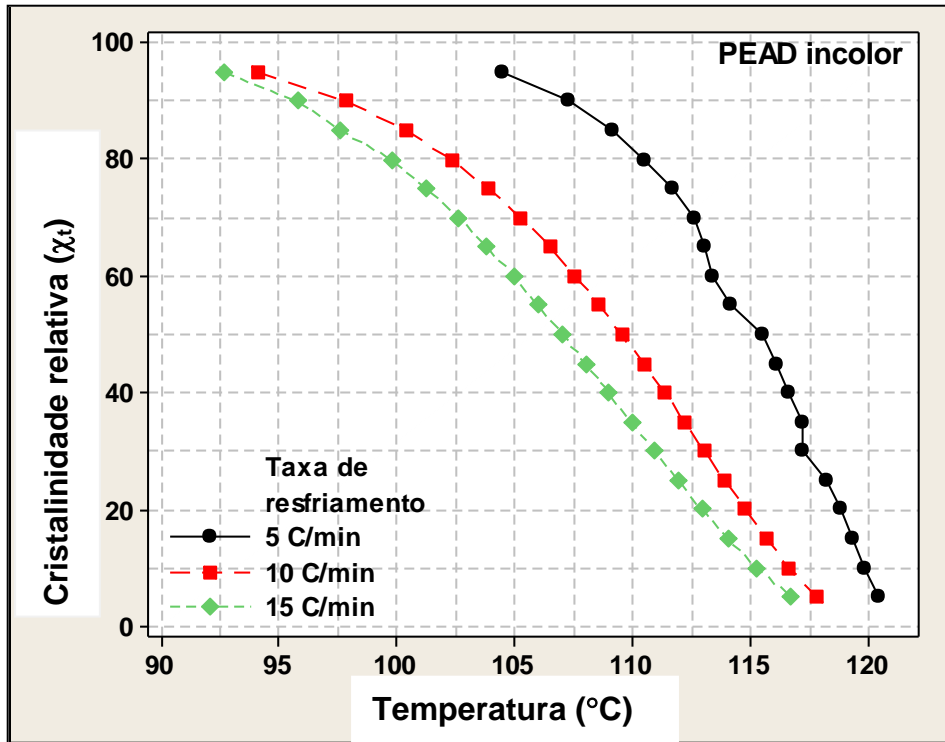
As suposições sob as quais a ANOVA é confiável são as mesmas dos testes paramétricos baseados na distribuição normal. Isto é, os dados devem ser de uma população distribuída normalmente, as variâncias em cada uma devem ser homogêneas, as observações devem ser independentes e a variável dependente deve ser mensurada pelo menos em uma escala de intervalo.

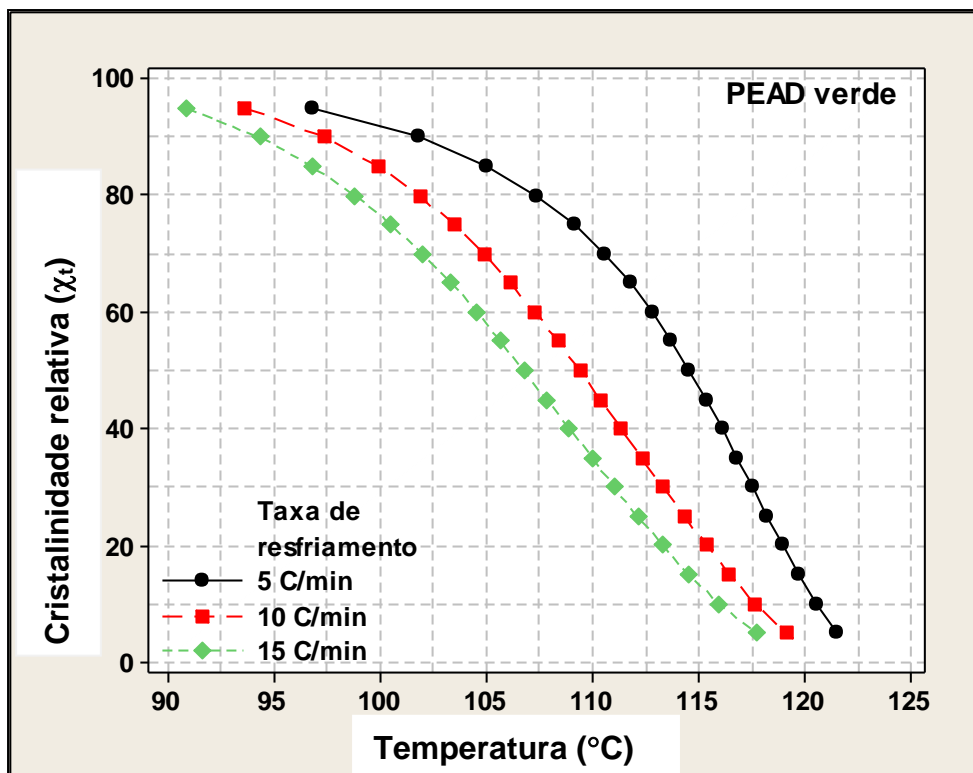
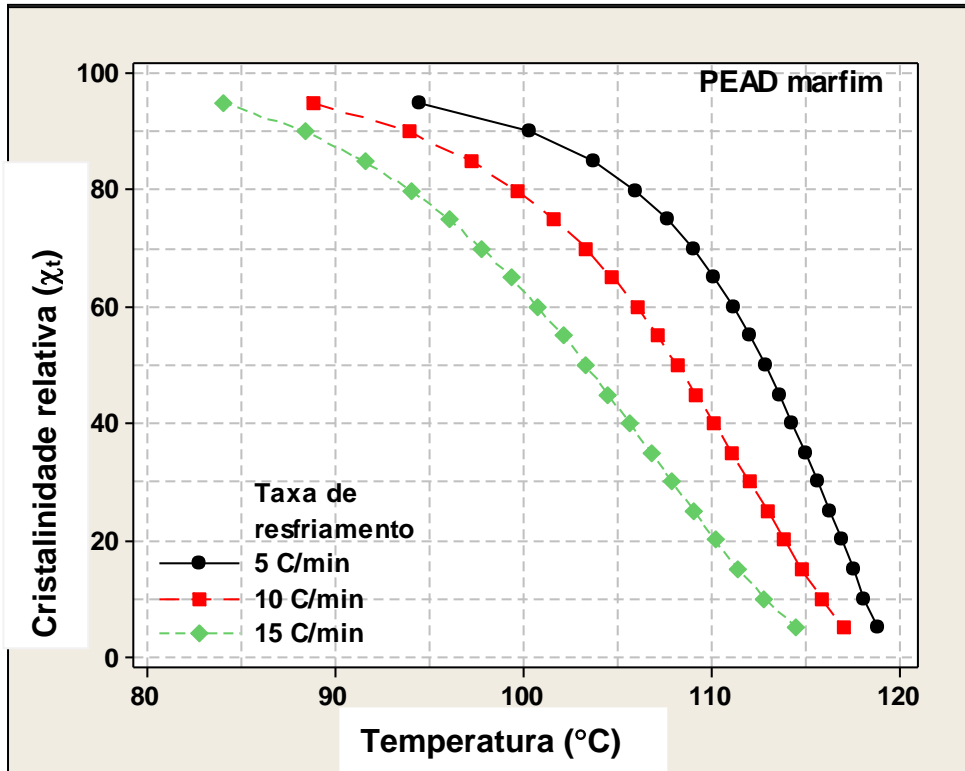
As ANOVAs podem ser bem confusas porque existem muitas delas. Porém, todas as ANOVAs têm duas coisas em comum: elas envolvem uma quantidade de variáveis independentes e essas variáveis podem ser mensuradas usando os mesmos ou diferentes participantes. Se os mesmos participantes forem usados, geralmente utilizamos a frase *medidas repetidas*, e se diferentes participantes forem usados, utilizamos a palavra *independente*. Quando existem duas ou mais variáveis independentes, é possível que algumas variáveis usem os mesmos participantes enquanto outras usem diferentes participantes. Nesse caso, usamos a palavra *mista*. Os tipos mais comuns de ANOVA são:

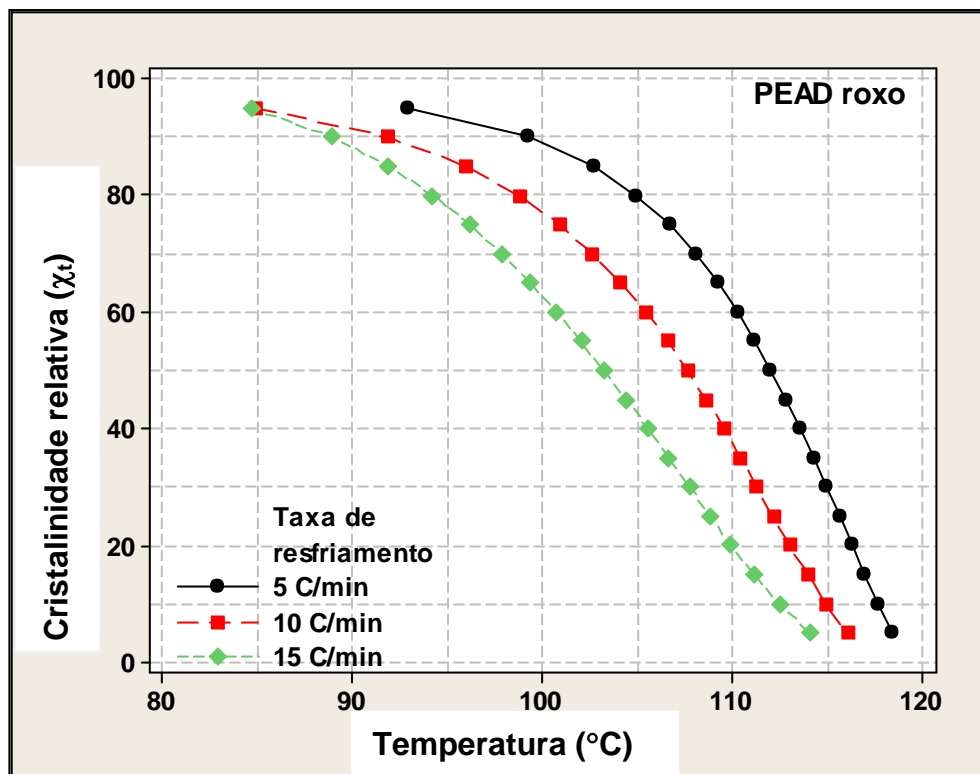
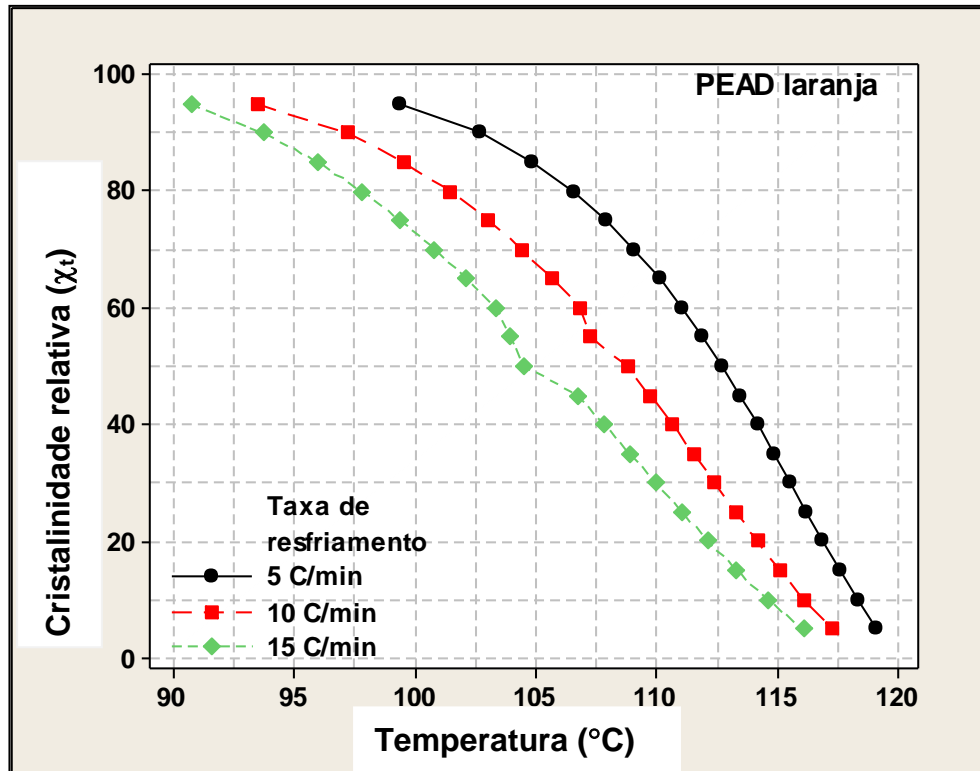
- ANOVA de um fator independente: uma variável independente mensurada usando participantes diferentes;
- ANOVA de dois fatores de medidas repetidas: duas variáveis independentes, ambas mensuradas usando os mesmos participantes;
- ANOVA de dois fatores mista: duas variáveis independentes – uma mensurada usando participantes diferentes e a outra mensurada usando os mesmos participantes;
- ANOVA de três fatores independentes: três variáveis independentes, todas mensuradas usando participantes diferentes.

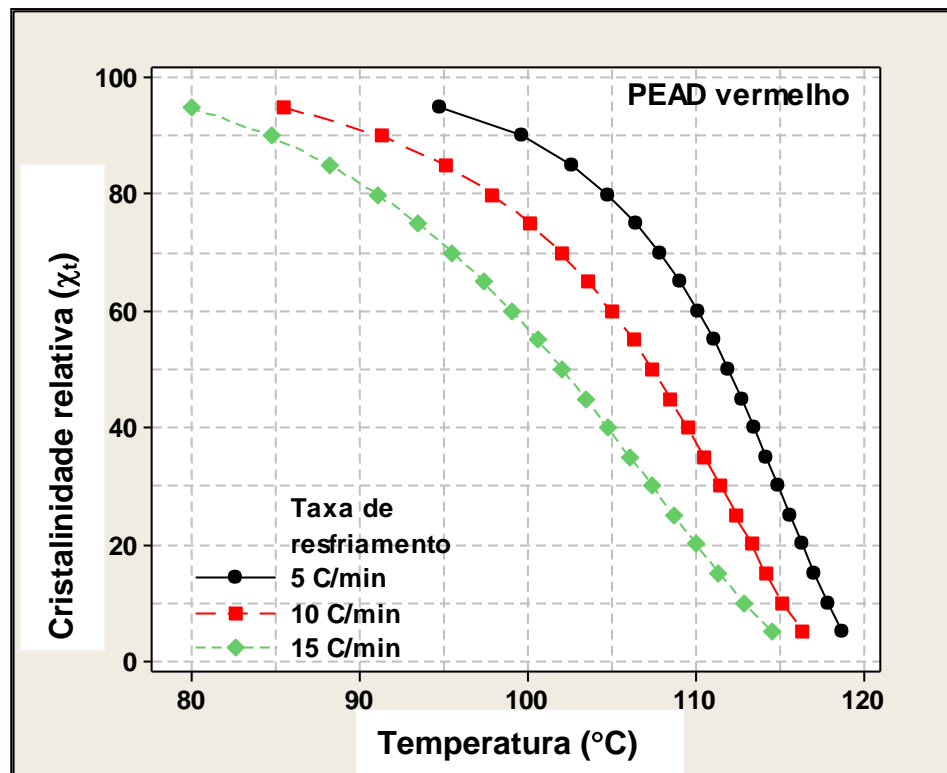
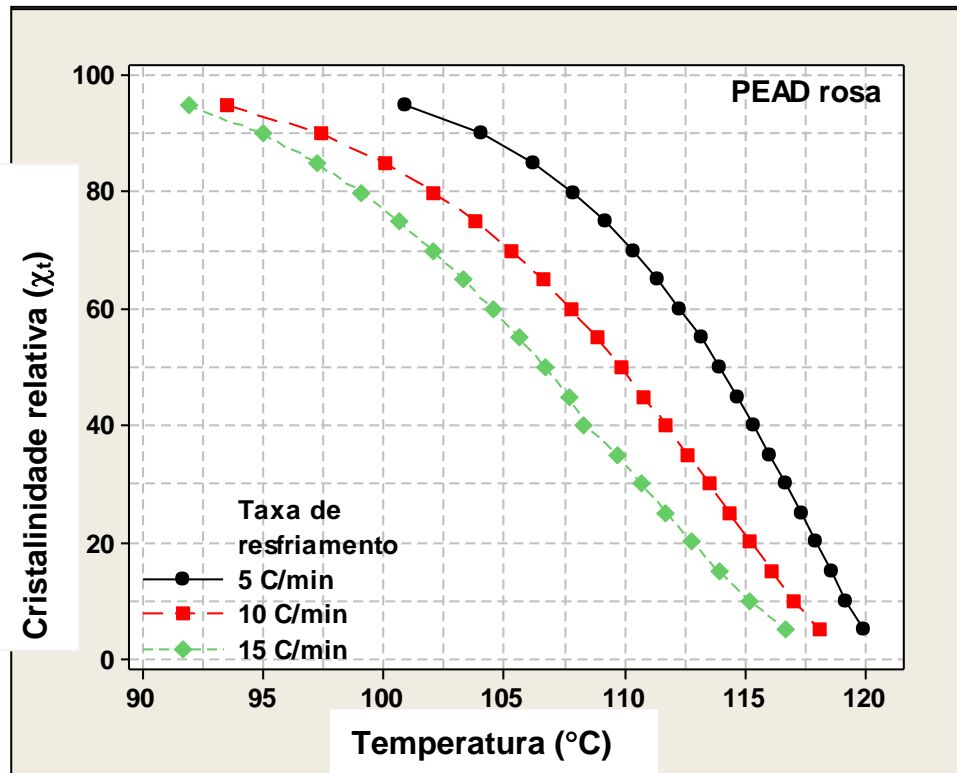
A chamada análise de variância multivariada (MANOVA) pode ser pensada como uma ANOVA para situações em que há diversas variáveis dependentes. (FIELD, 2009)

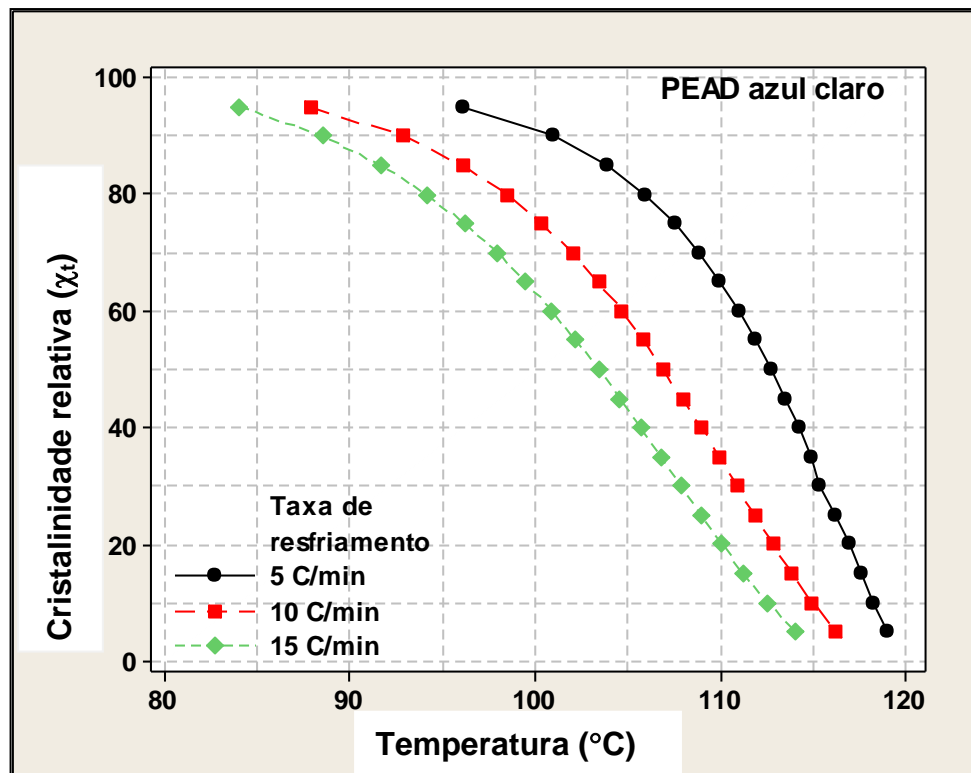
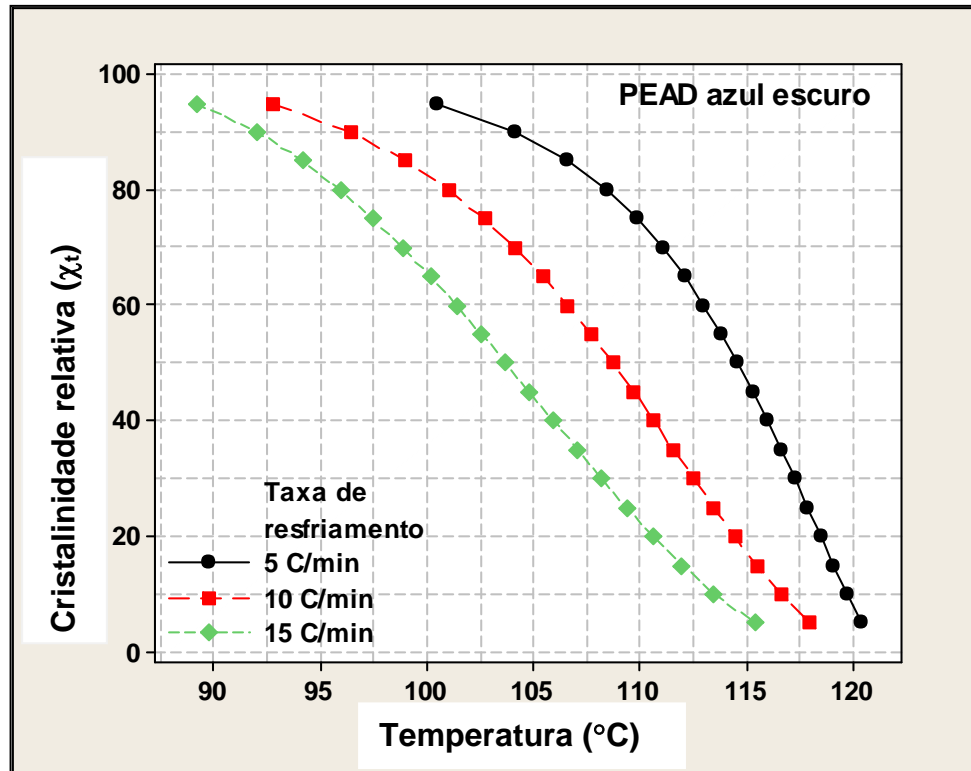
APÊNDICE B - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (T) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD



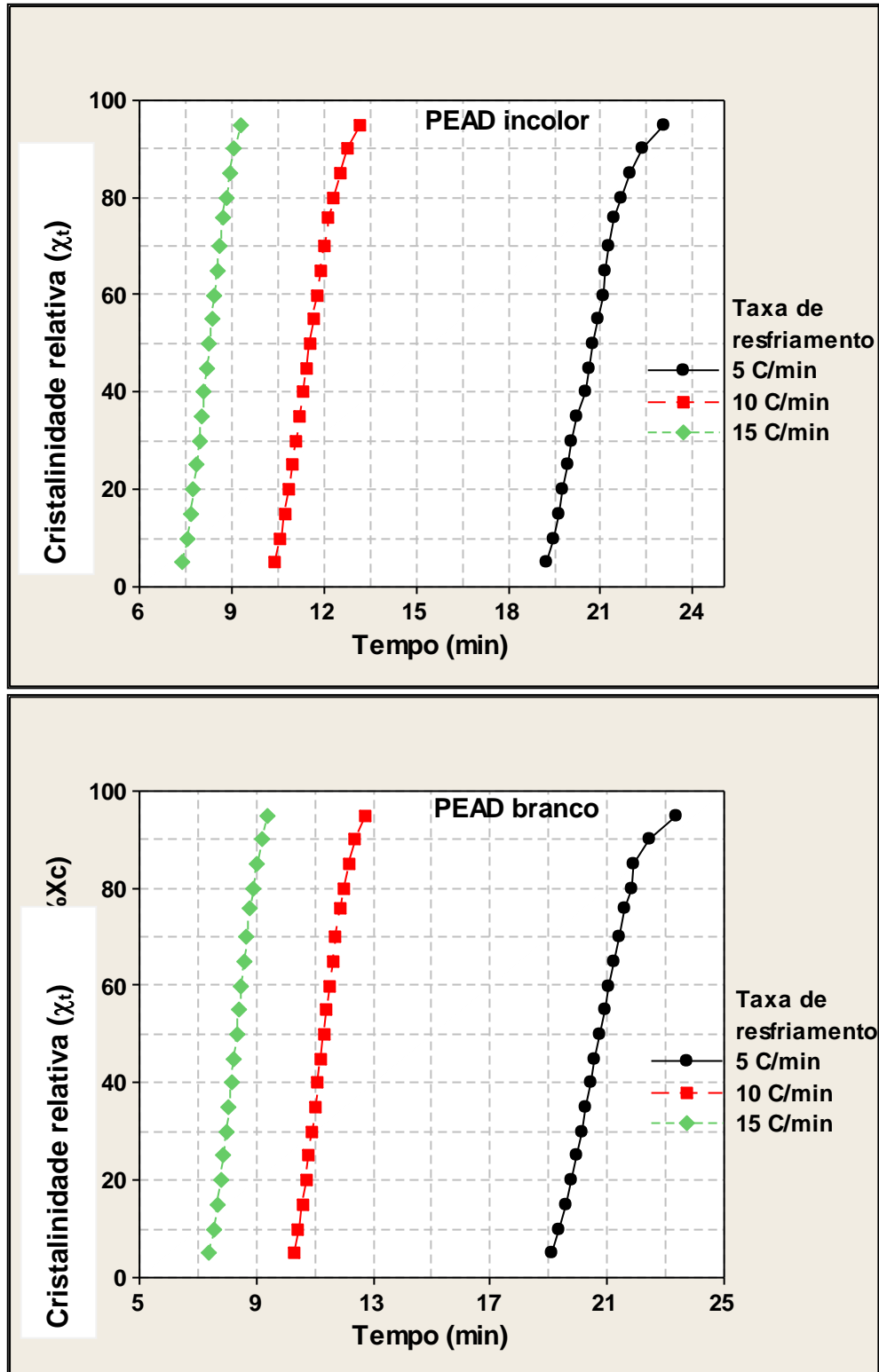


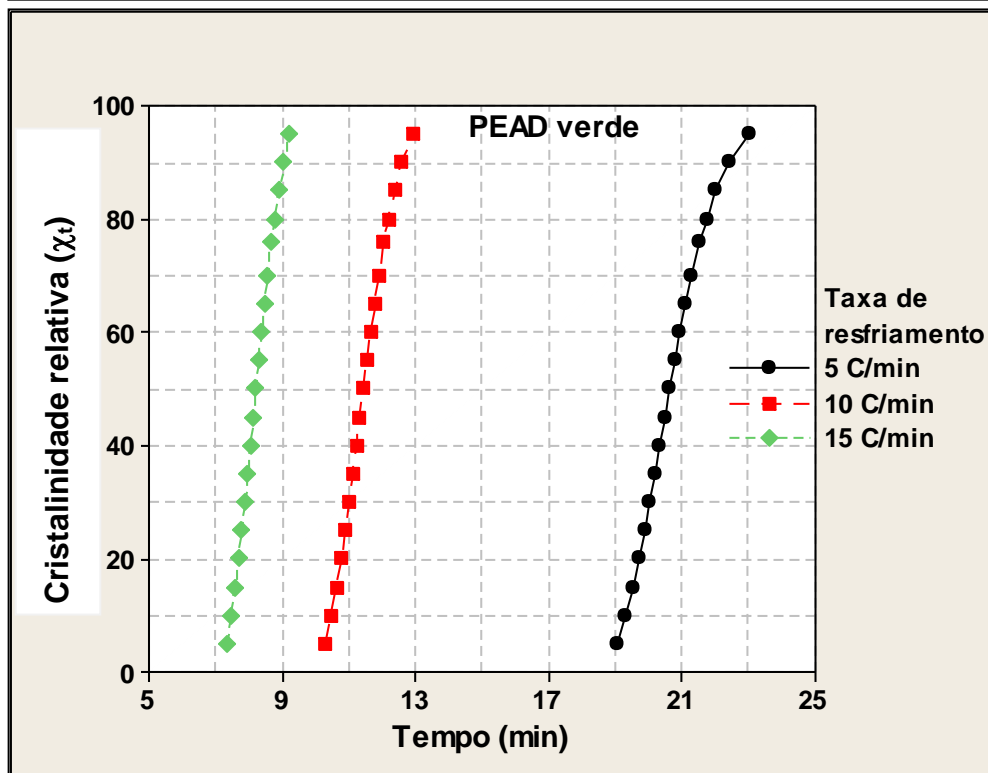
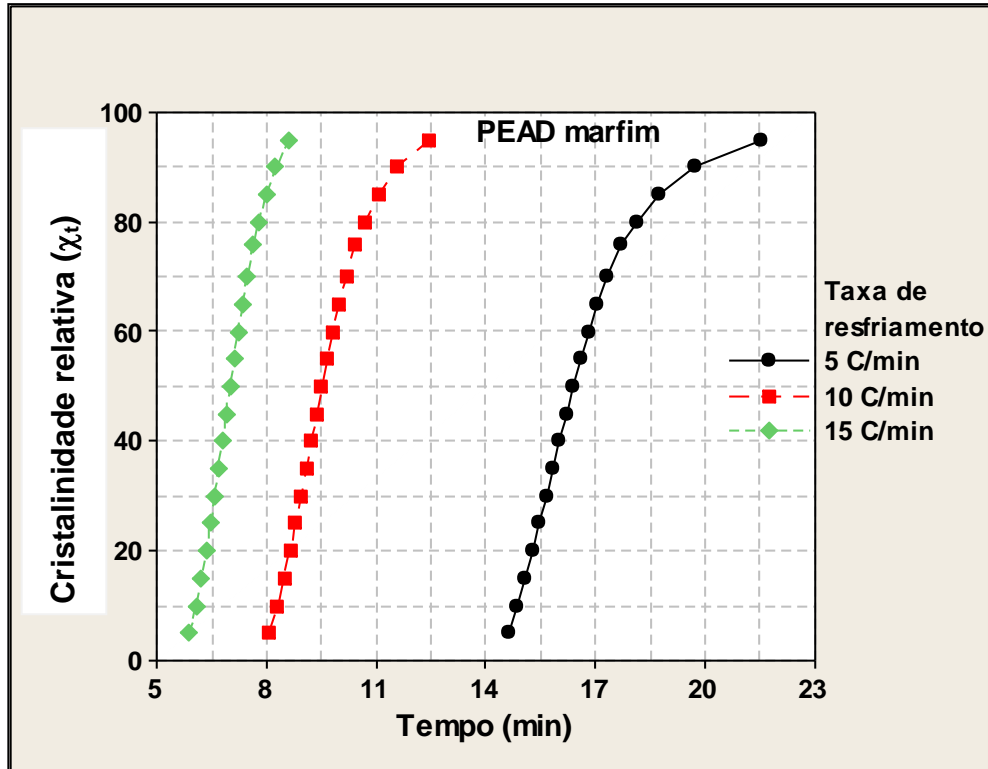


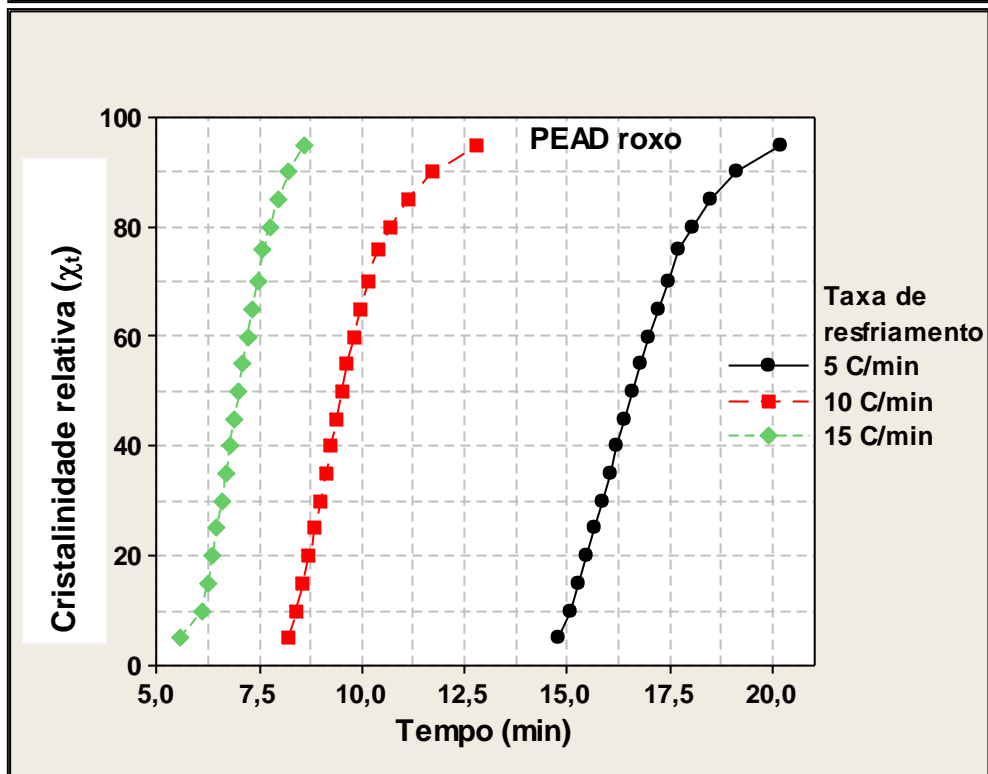
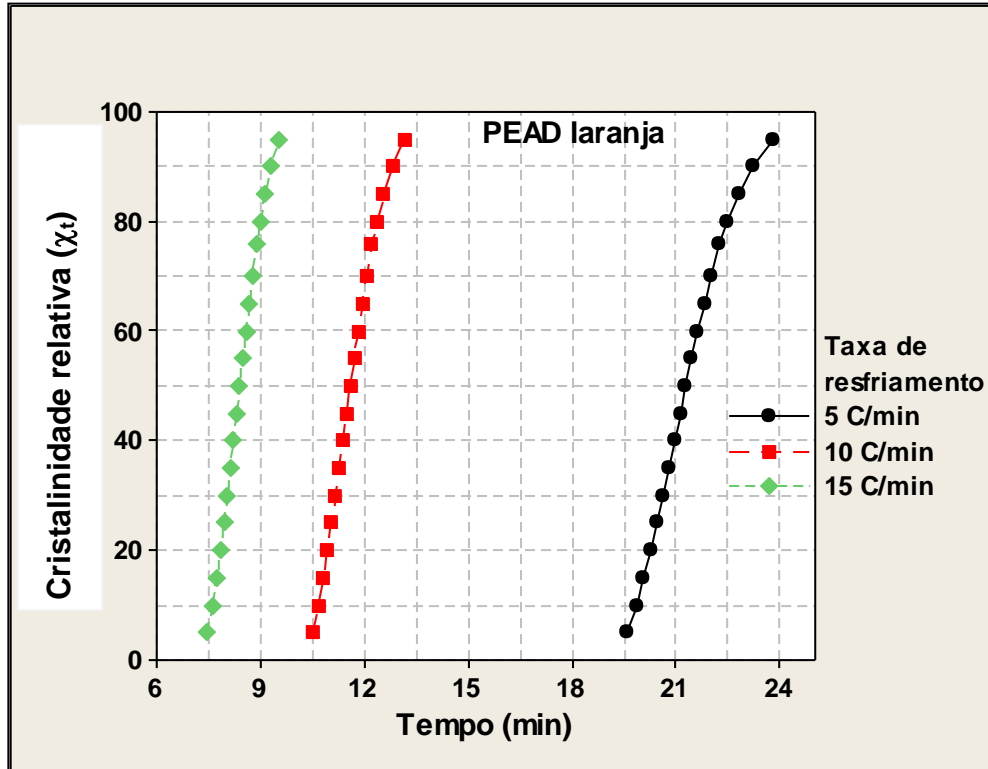


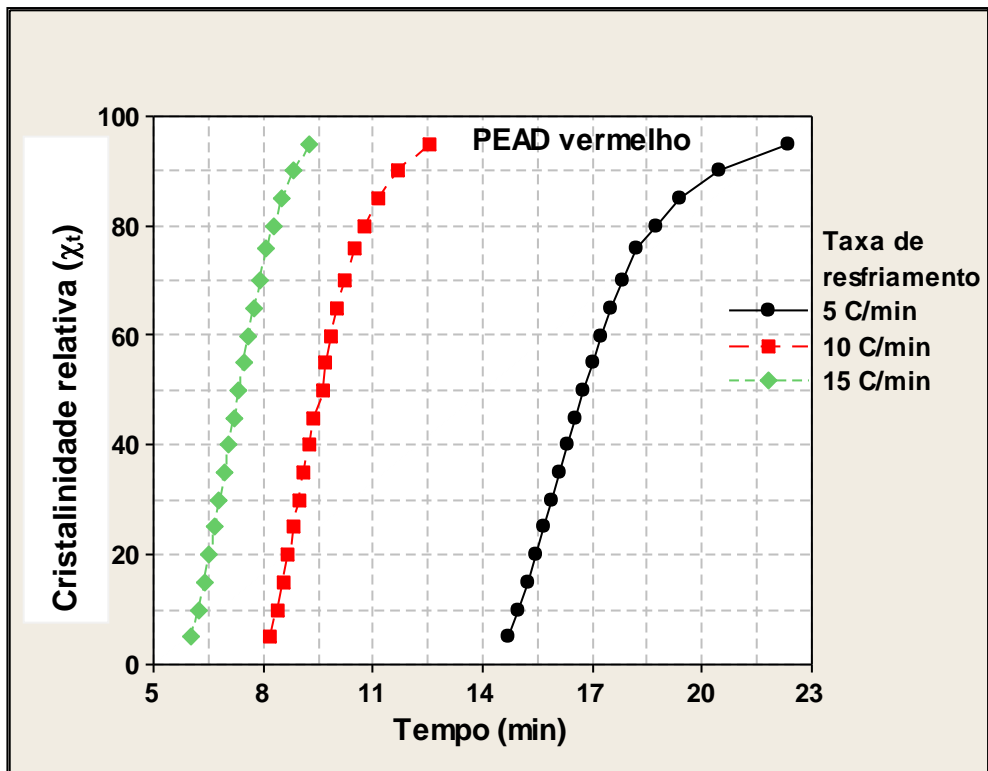
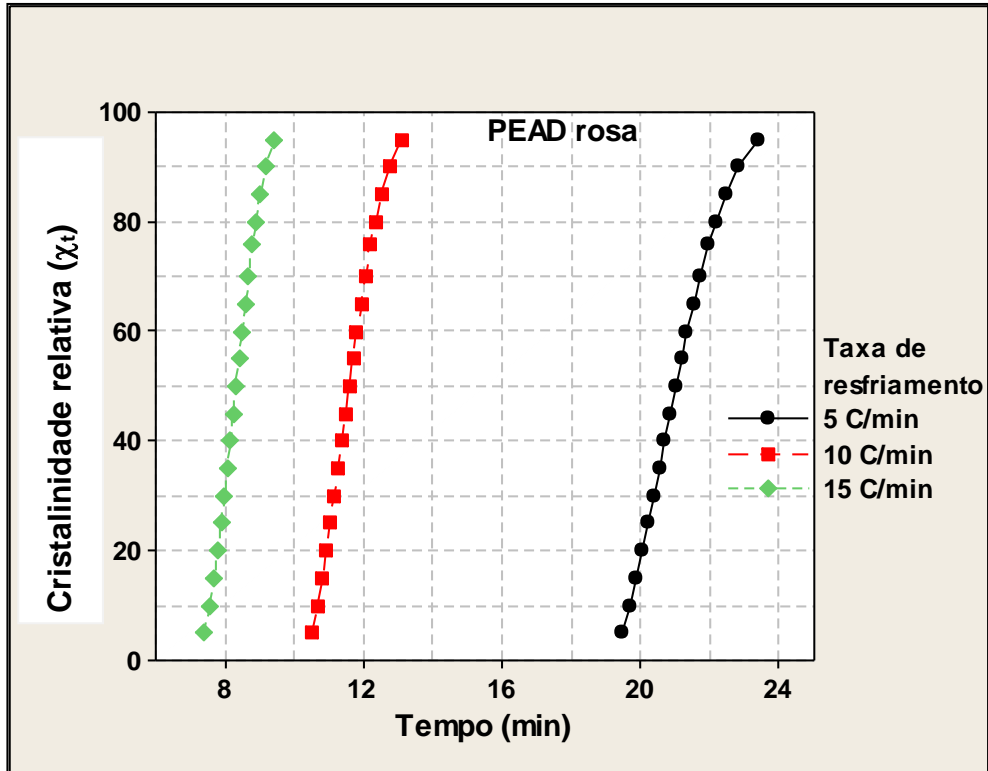


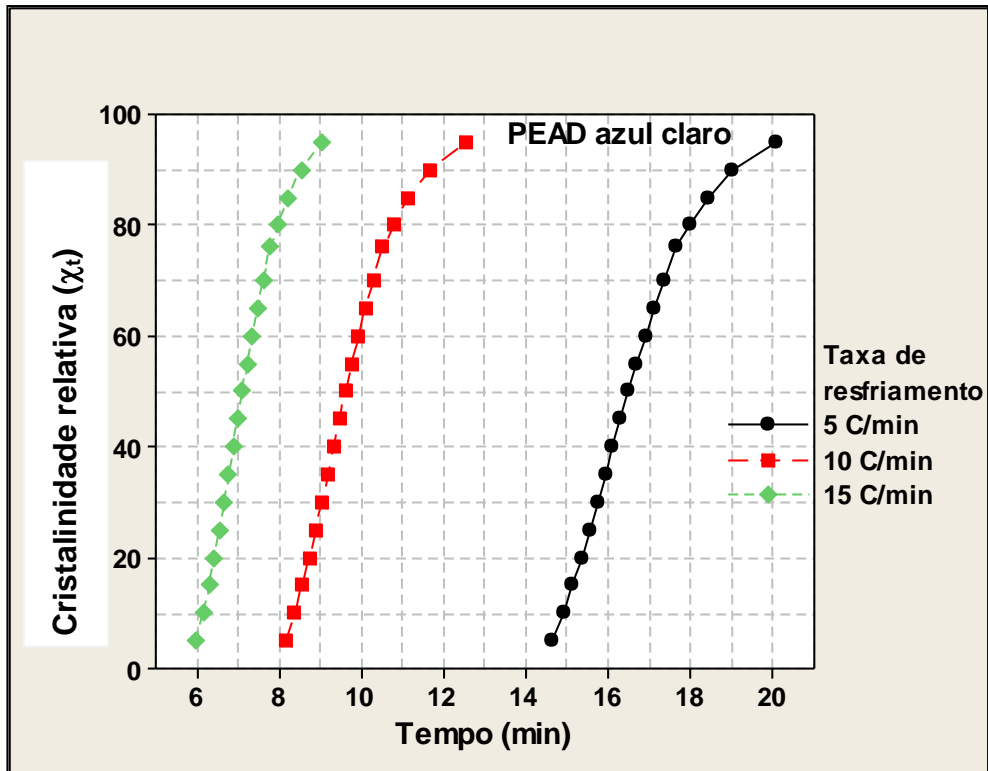
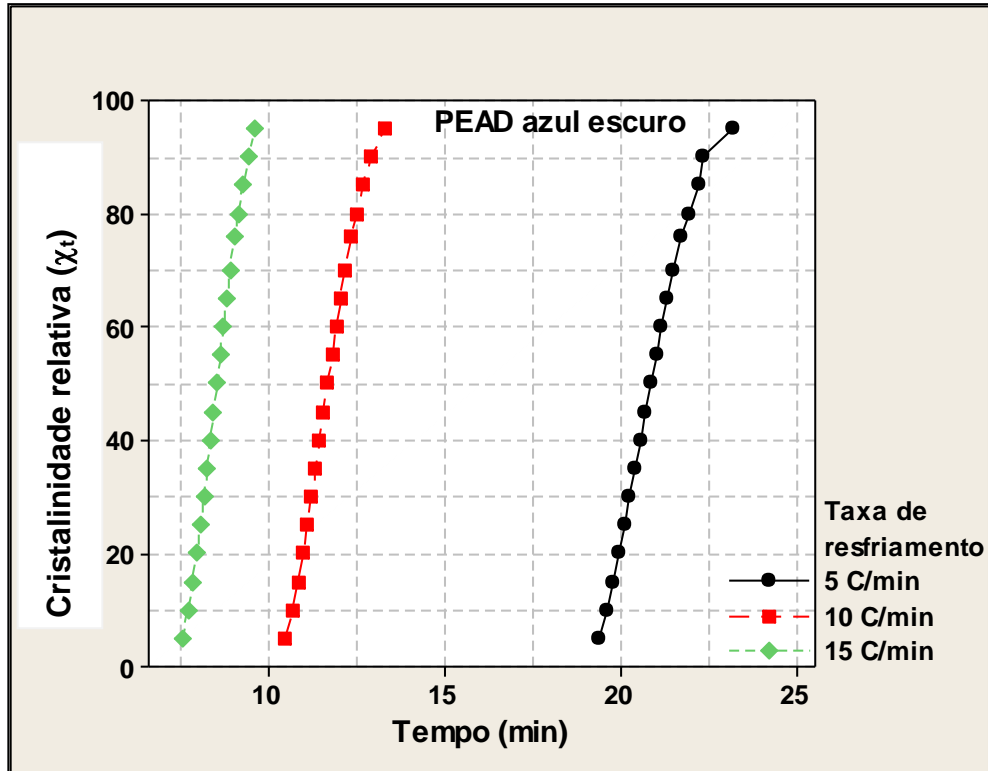
APÊNDICE C - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (t) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD



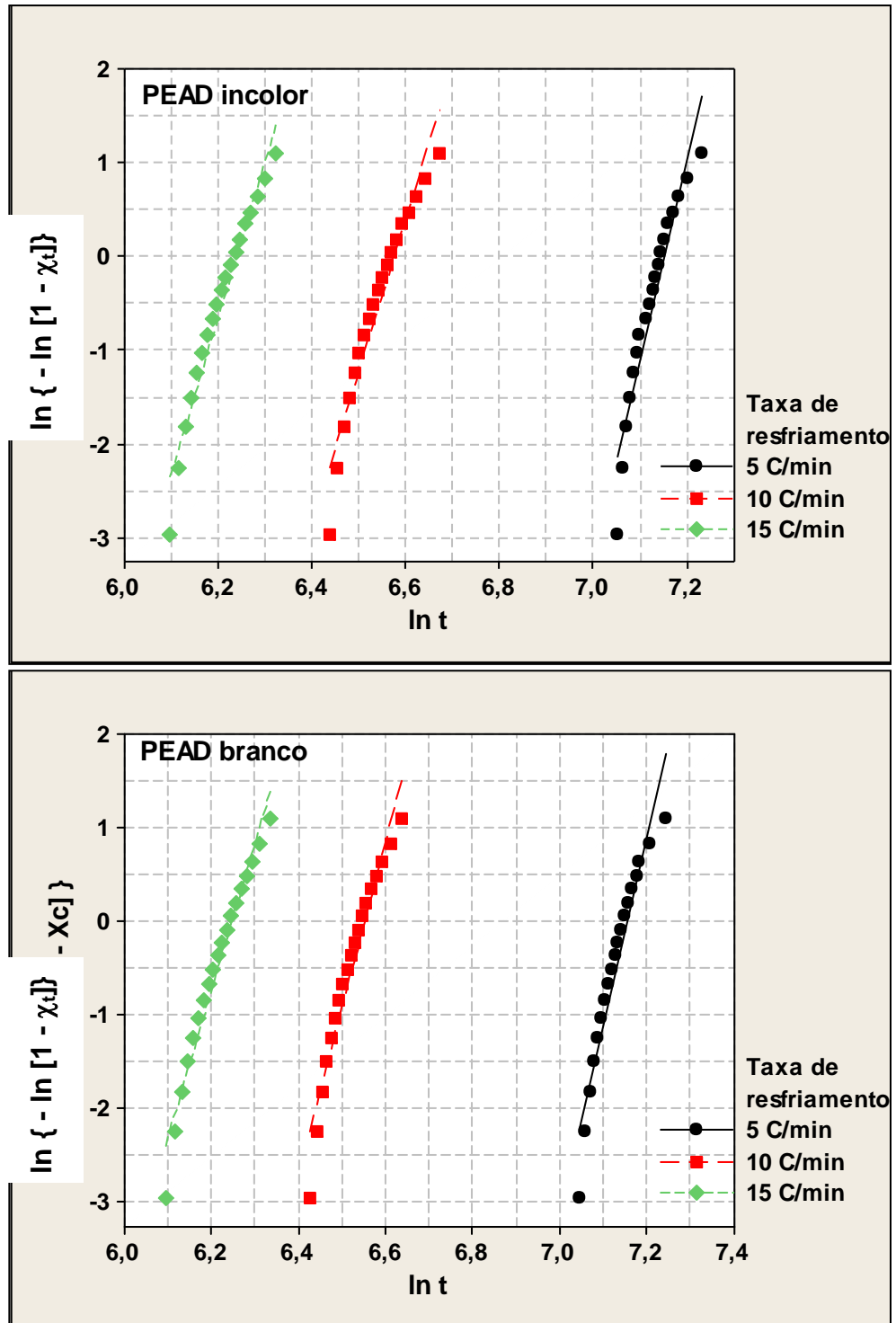


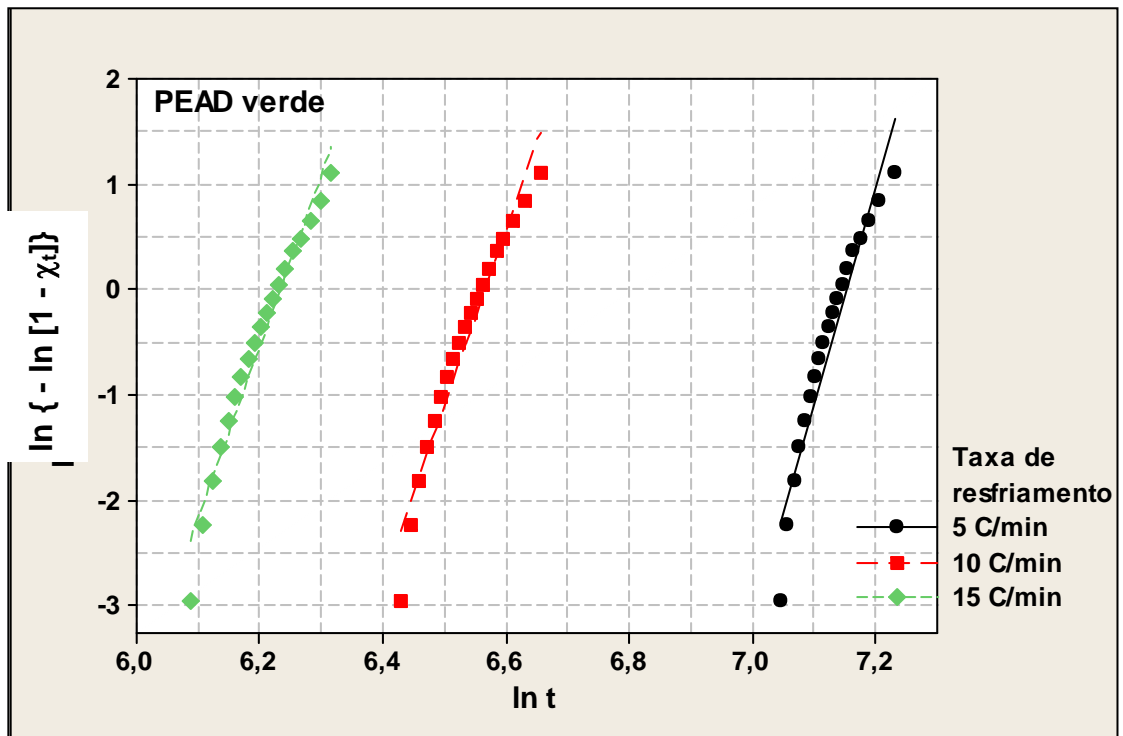
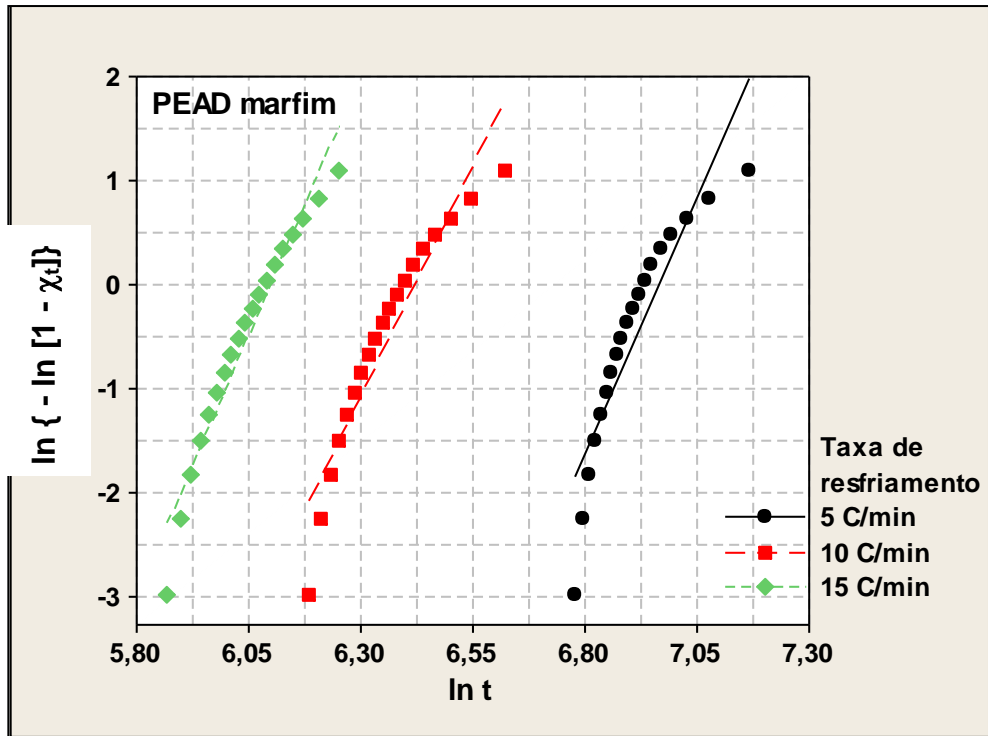


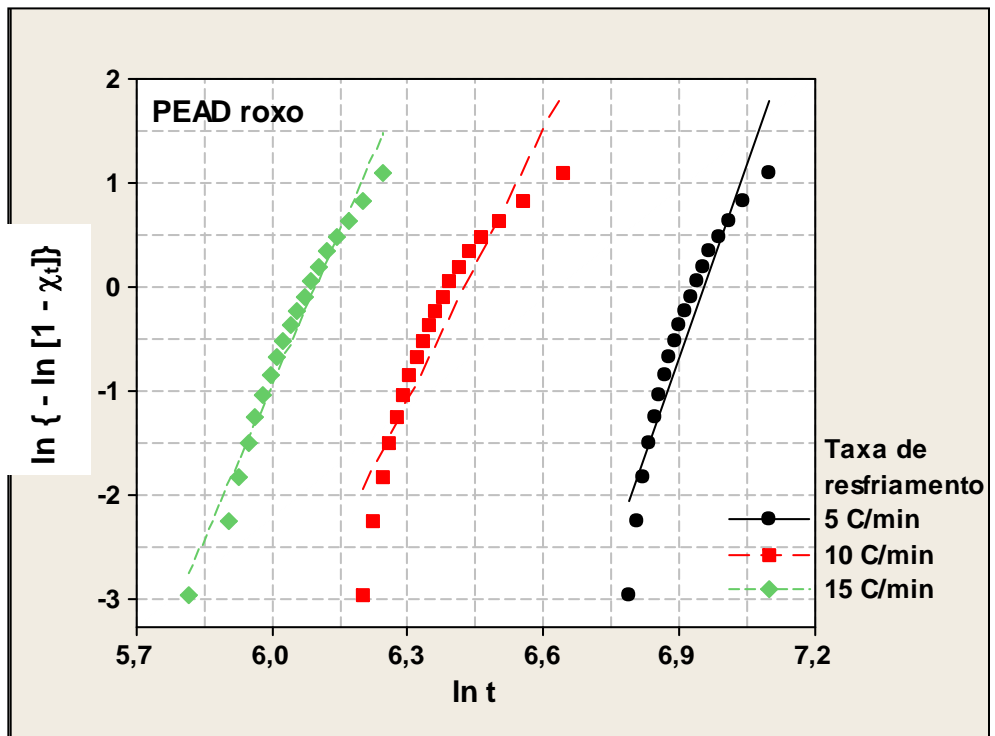
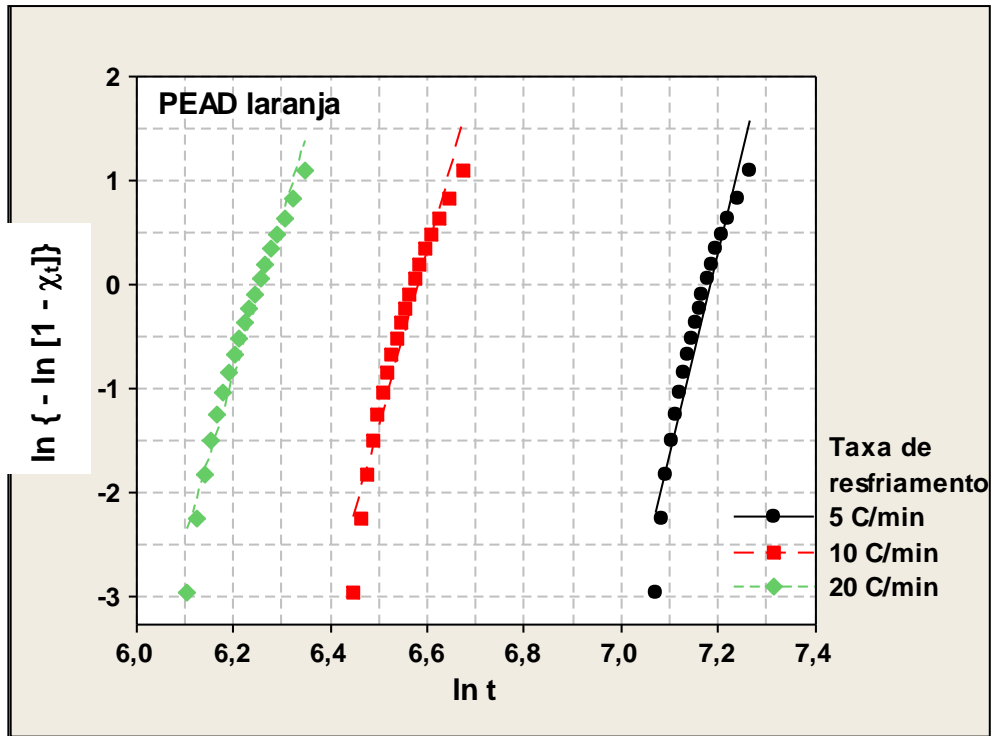


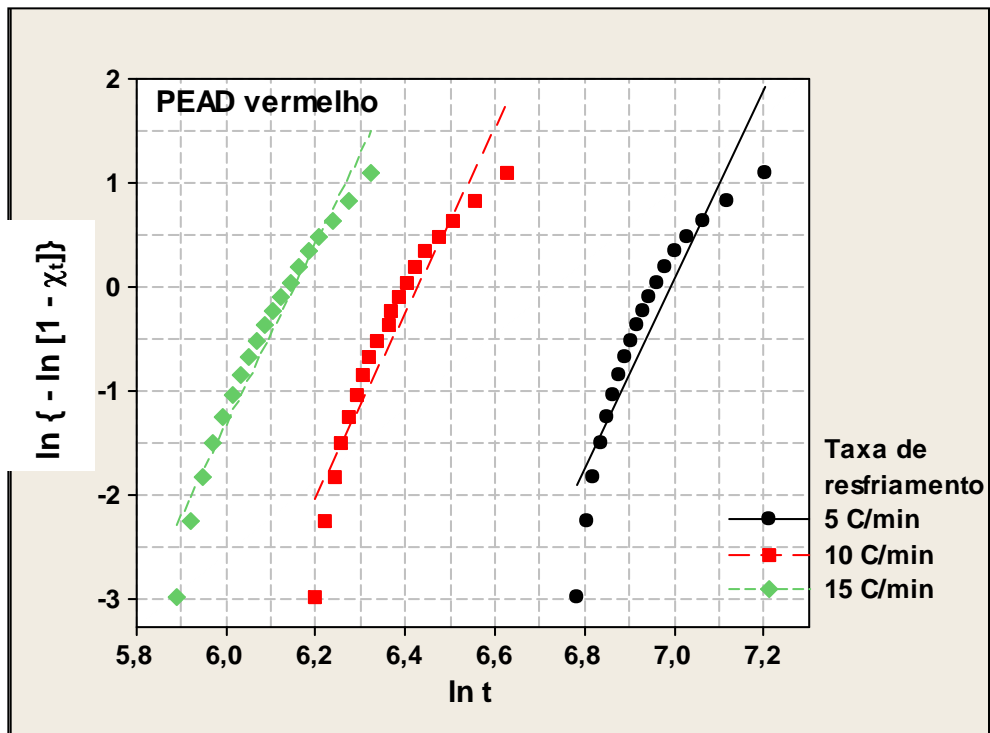
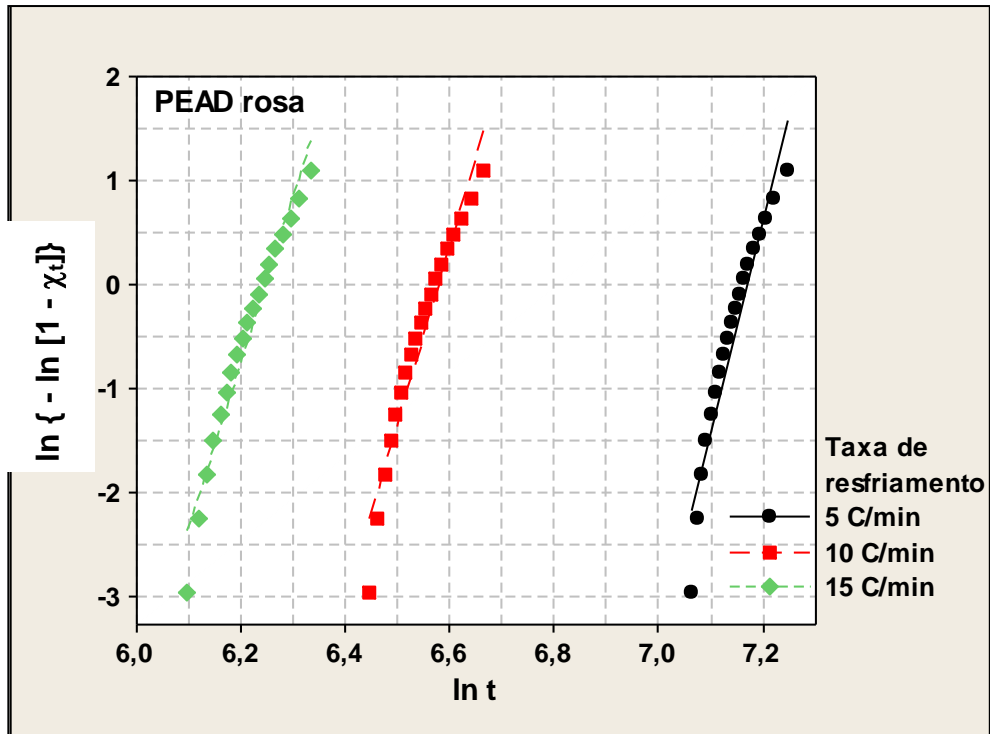


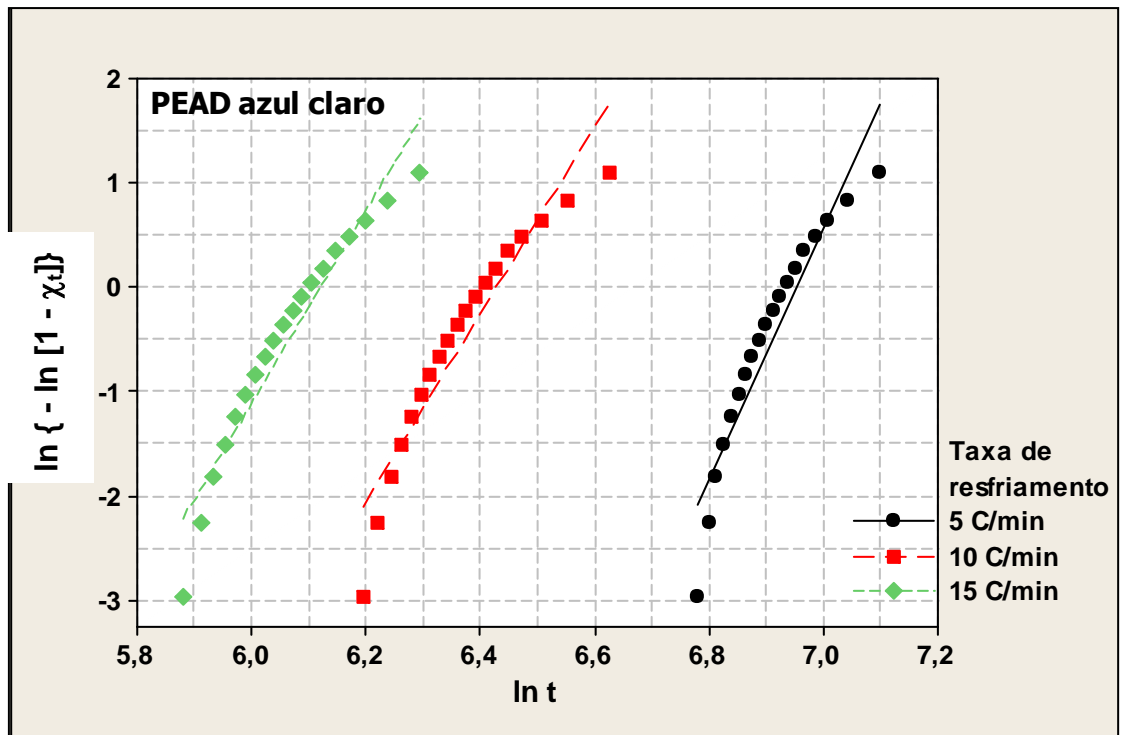
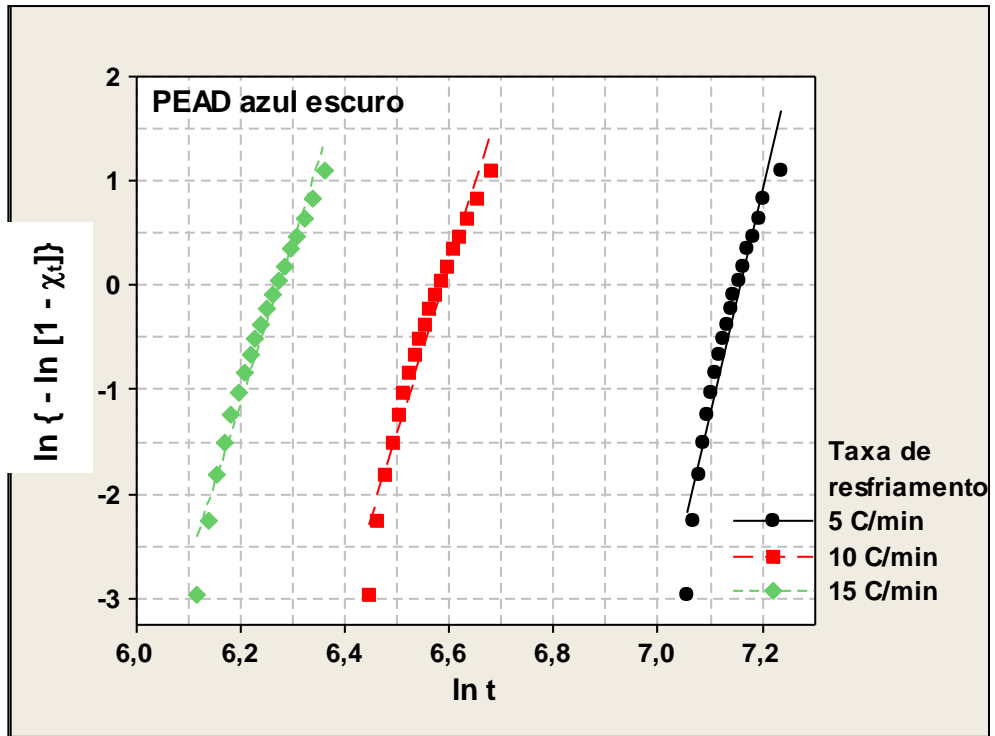
APÊNDICE D - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Avrami modificado à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD



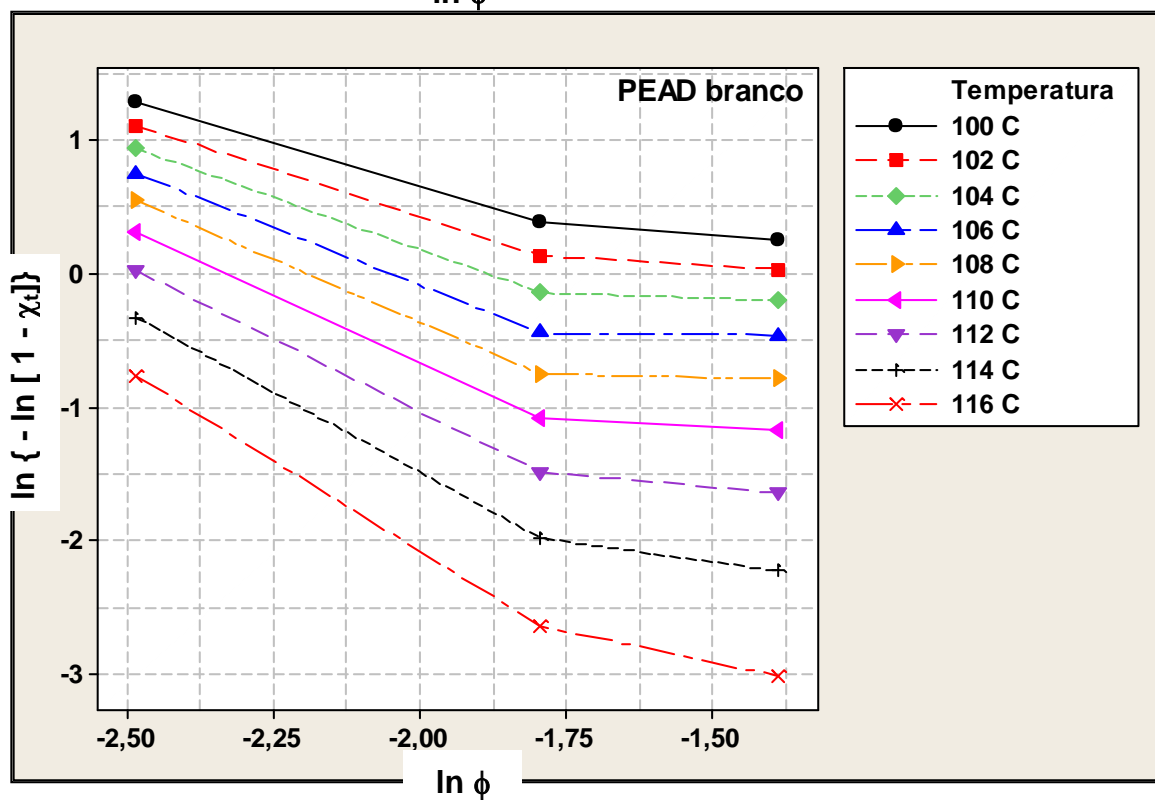
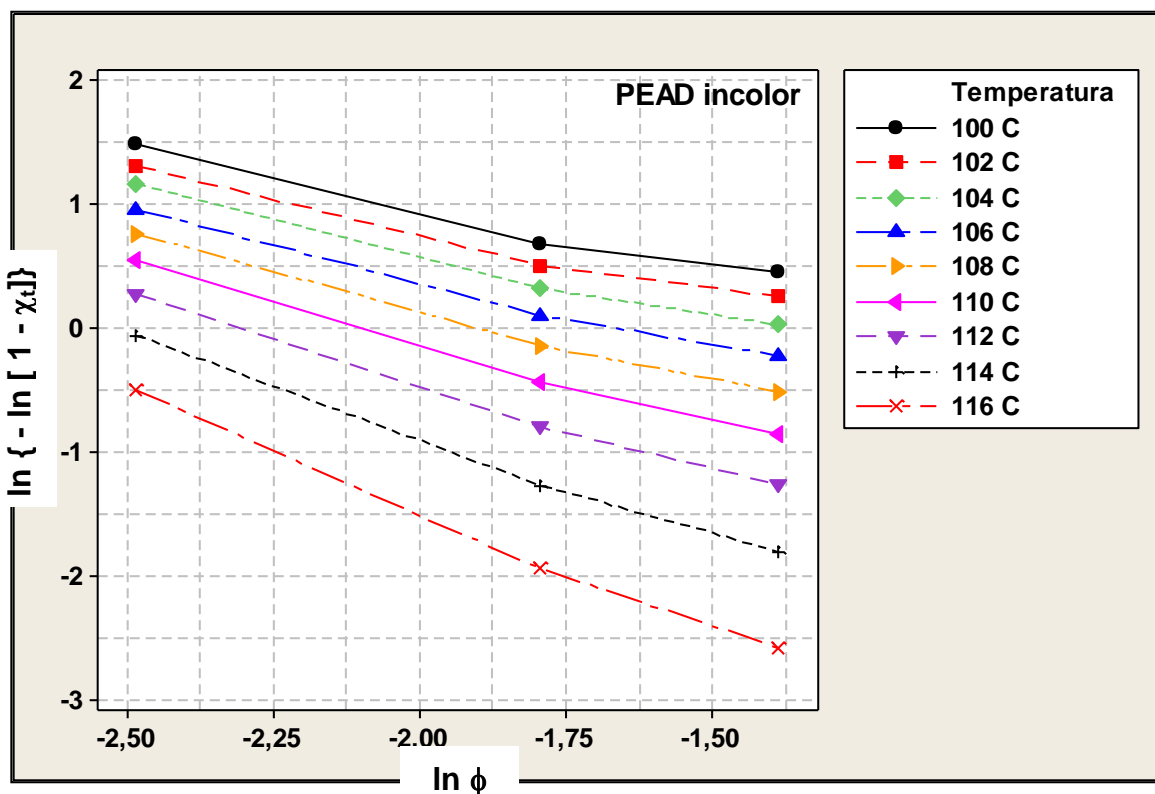


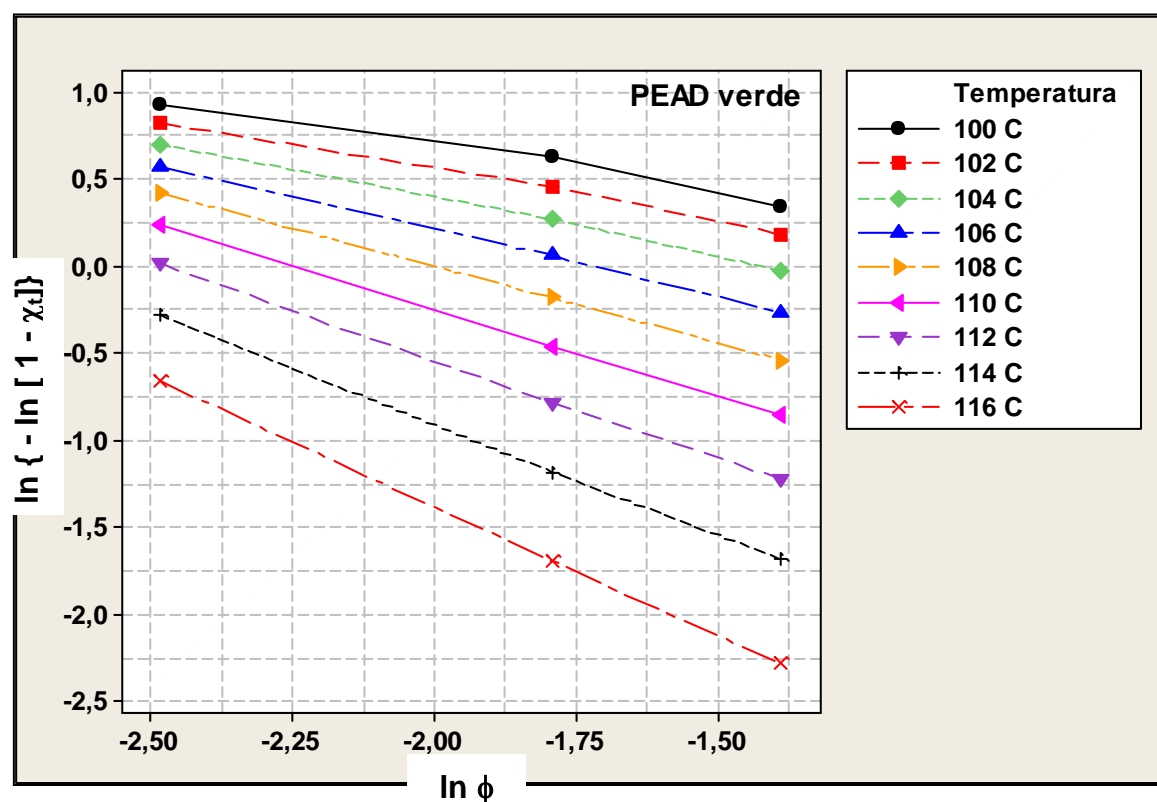
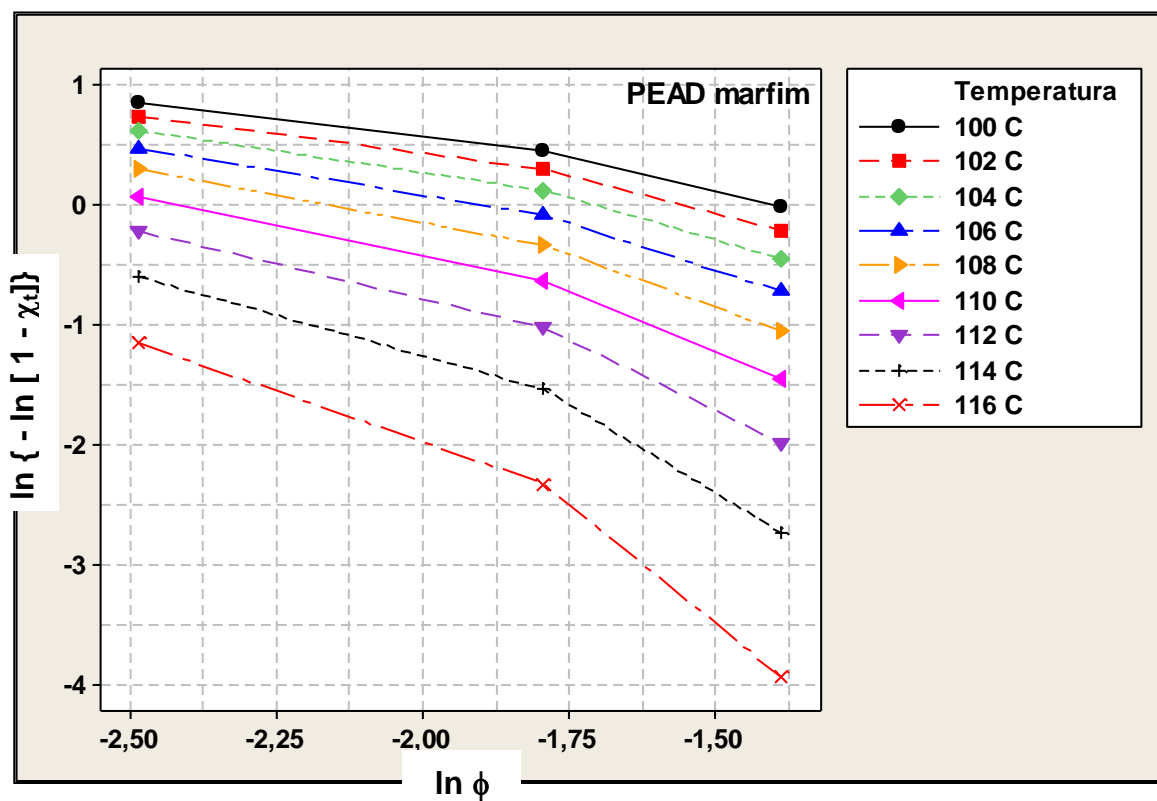


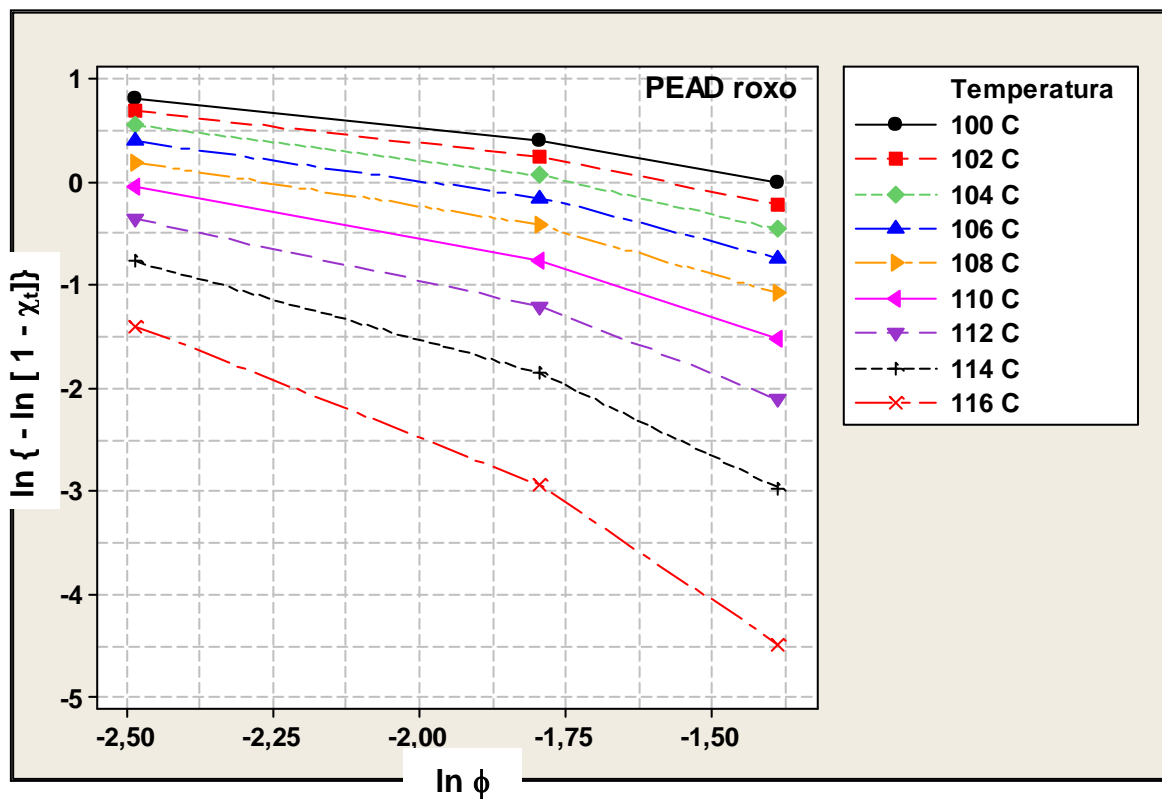
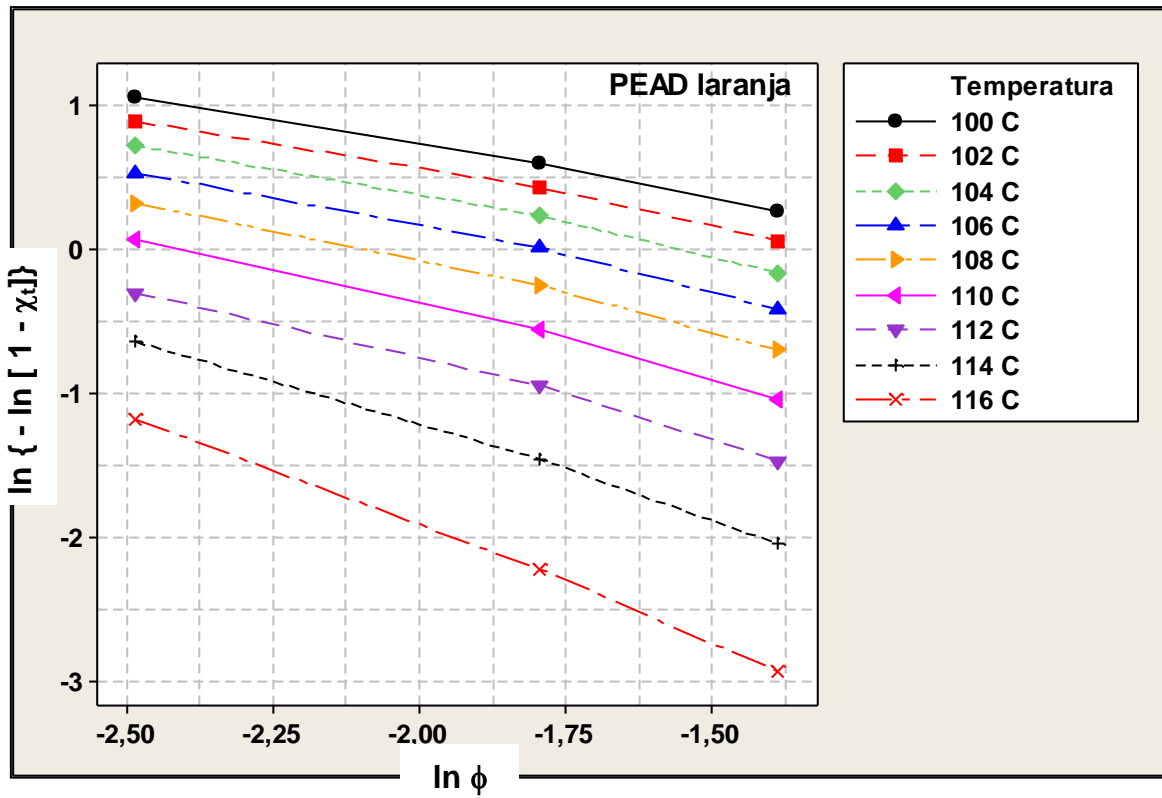


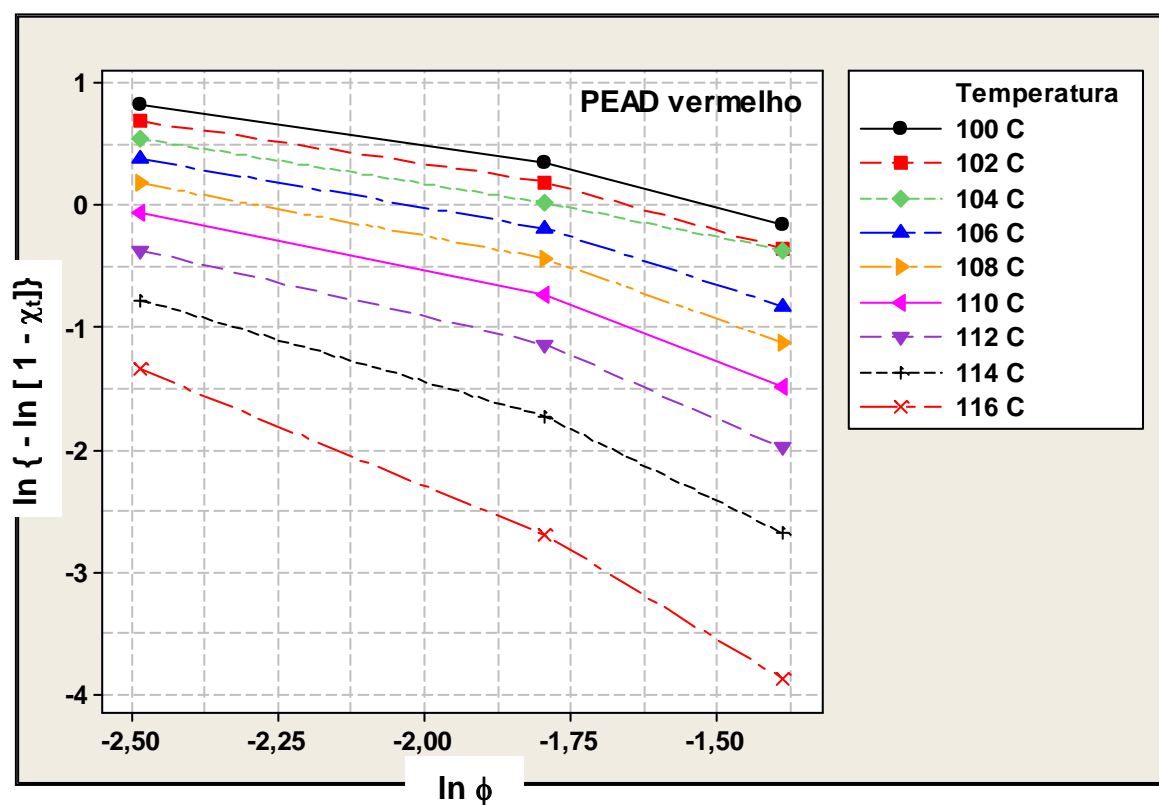
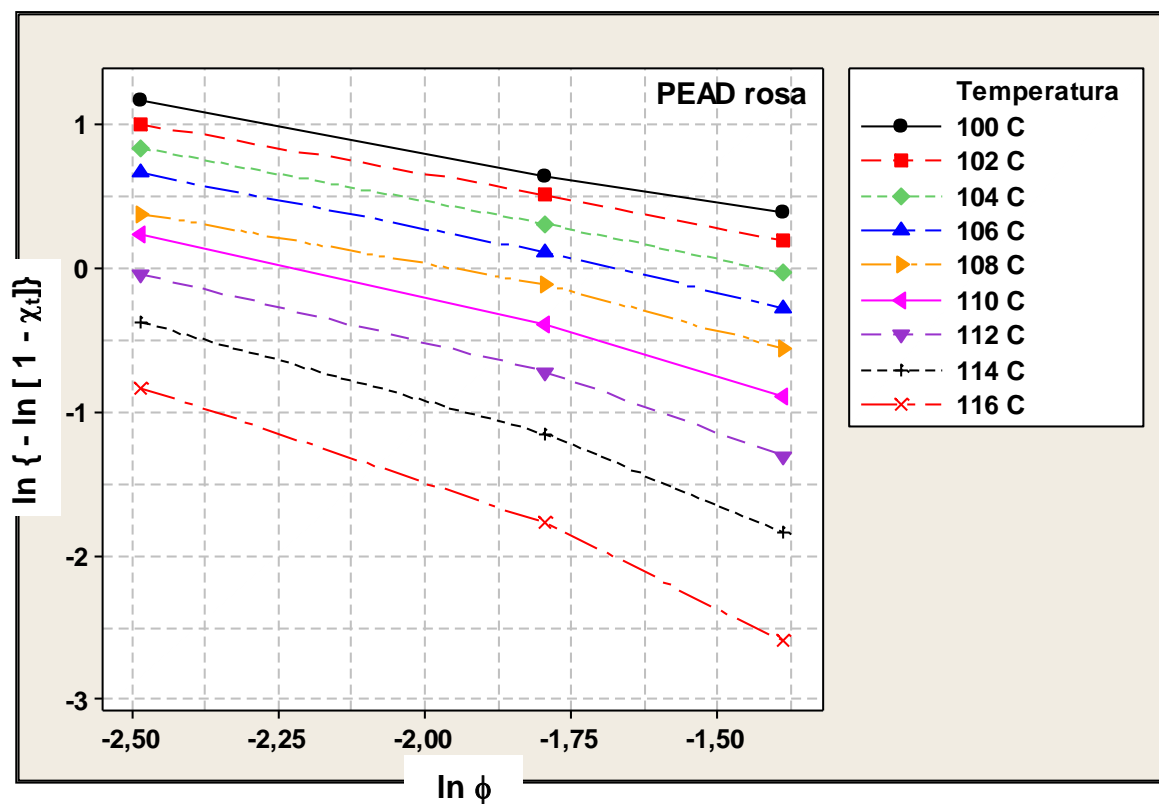


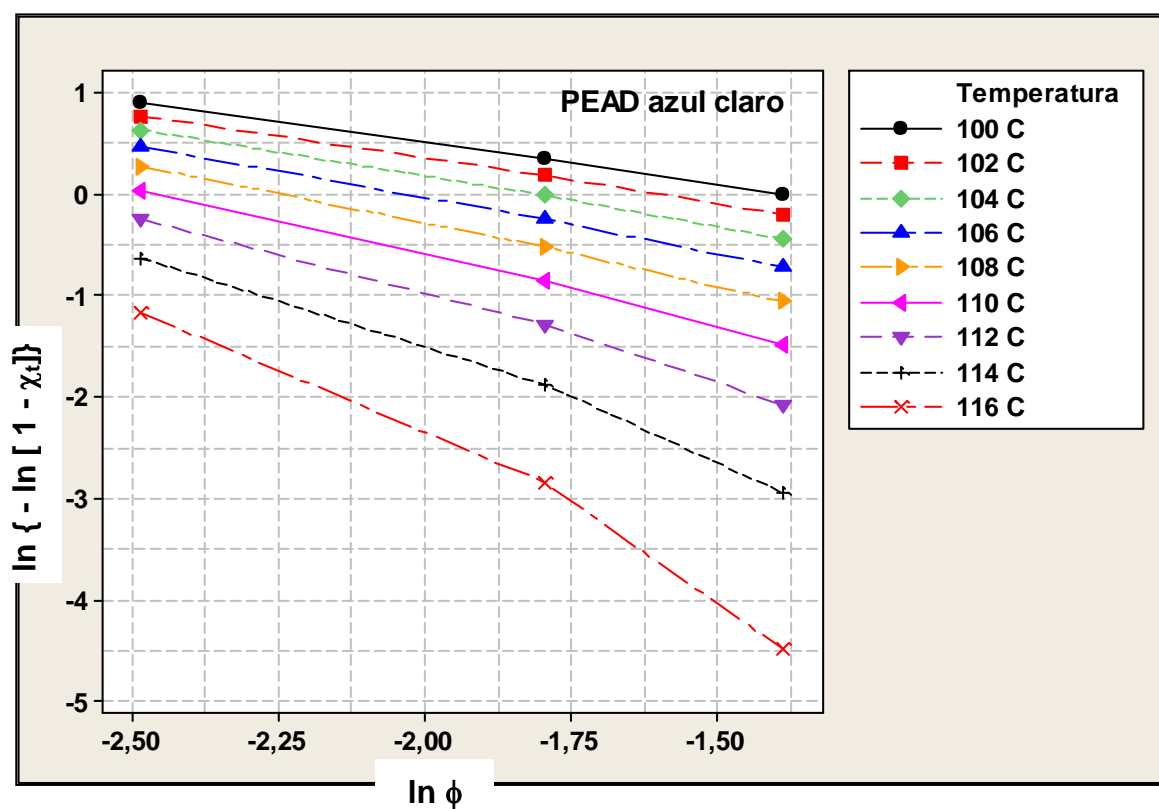
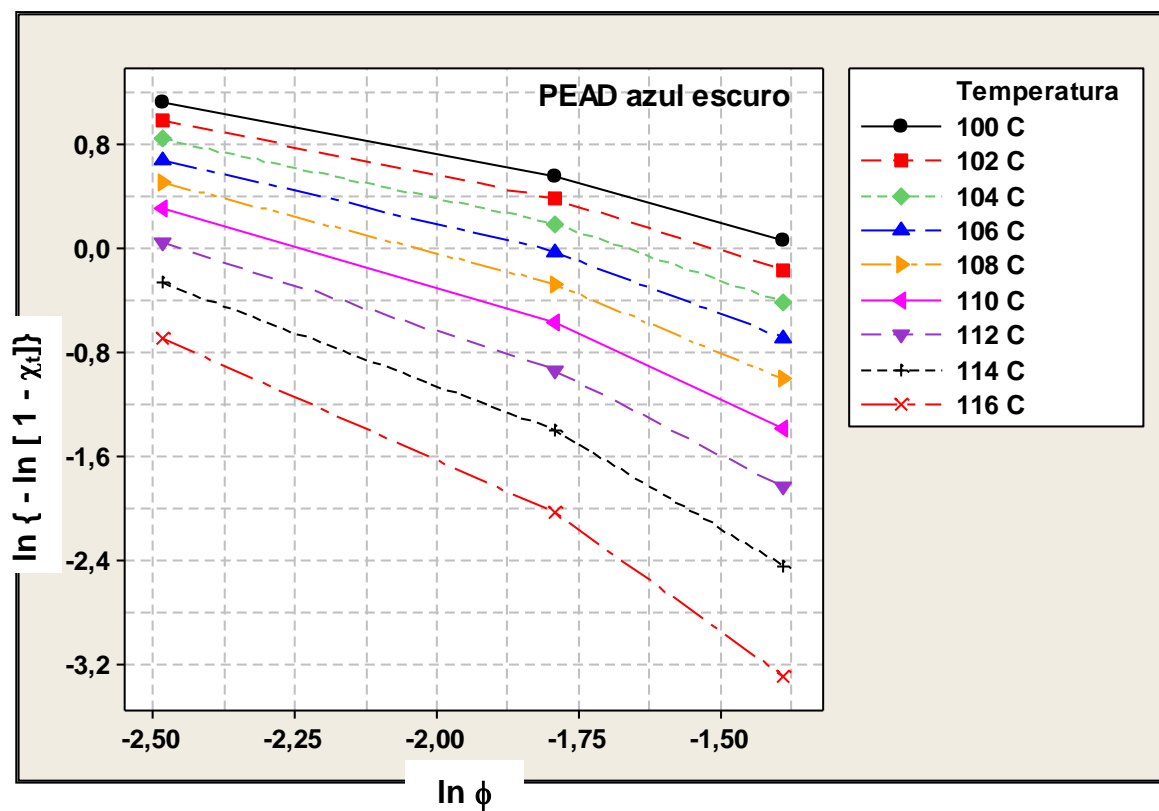
APÊNDICE E - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD











APÊNDICE F - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD

