Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Paola da Silva Richter Quintana Nunes

Propriedades mecânicas e análise térmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado

Nova Friburgo
2015

Paola da Silva Richter Quintana Nunes

Propriedades mecânicas e análise térmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado

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. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/ REDE SIRIUS/ BIBLIOTECAS CTC/E

N972 Nunes, Paola da Silva Richter Quintana.
Propriedades mecânicas e análise térmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado / Paola da Silva Richter Quintana Nunes.- 2015.
102 f. : il.

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

1. Polietileno – Reaproveitamento – Teses. 2. Plasticos – Reaproveitamento – Teses. 3. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) – Teses. 4. Resistencia à tração – Teses. 5. Polimeros - Propriedades mecânicas – Teses. 6. Analise térmica – 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

Paola da Silva Richter Quintana Nunes

Propriedades mecânicas e análise térmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado

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

Aprovado em 27 de fevereiro de 2015.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr.Helson Moreira da Costa(Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr.Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

Nova Friburgo

2015

DEDICATÓRIA

À Ana Lis Richter, (parte de mim), por ter sido presença constante em minha vida, quando muitas vezes fui ausência para ela.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser luz em meio à escuridão de incertezas, dificuldades e inseguranças.

Ao meu amigo irmão Glauber de Souza Melengate pelo apoio incondicional, sem ele, não teria iniciado o programa.

Ao meu marido Manoel Nunes Neto e os meus pais Alberto e Rosane, pelo incentivo constante, o qual me manteve até aqui.

Aos alunos do PG/CTM,em especial a Milena (meu braço direito e esquerdo), aos meus professores queridos, em especial, à Professora Mônica Calixto e o Professor Marco Pinheiro.

Ao meu professor orientador Helson Moreira da Costa, pela paciência, profissionalismo e confiança.

A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original.***Albert Einstein***

RESUMO

NUNES, Paola da Silva Richter Quintana. *Propriedades mecânicas e análise térmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado*. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

Atualmente grande parte dos resíduos descartados rotineiramente no Brasil é composta por material plástico como, por exemplo, o polietileno de alta densidade (PEAD), o qual é muito comum no lixo doméstico. Nesta Dissertação, embalagens de PEAD pós-consumo foram coletadas e moídas. Após processamento em extrusora, o material definido como PEAD reciclado (mistura de embalagens brancas, marfins e incolores) foi injetado e as propriedades mecânicas foram avaliadas e comparadas com uma amostra de PEAD comercial (HD7600U). A análise térmica através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), em conjunto com a análise estatística dos resultados experimentais, também foi conduzida. Em relação à resistência à tração, a diferença entre as amostras de PEAD reciclado e PEAD comercial foram tão pouco expressivas que, dentro das condições experimentais adotadas, se pode afirmar que o material reciclado é equivalente ao comercial.Por sua vez, os modelos cinéticos aplicados na análise térmica revelaram quea amostra de PEAD comercial demonstra um processo de nucleação e crescimento dos cristais mais homogêneo e simples, embora a energia de ativação seja consideravelmente maior do que o das demais amostras de PEAD.

Palavras chave: Reciclagem. PEAD.Propriedades mecânicas. Análise Térmica.

ABSTRACT

NUNES, Paola da Silva Richter Quintana. *Mechanical properties and thermal analysis of high-density polyethylene waste (HDPE) recycled*. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

Currently a large part of the waste routinely discarded in Brazil is composed of plastic material such as, for example, high density polyethylene (HDPE), which is very common in household waste. In this thesis, HDPE post-consumer packaging were collected and ground. After processing in the extruder, the material defined as recycled HDPE (mixture of white containers, ivory and colorless) was injected and the mechanical properties were evaluated and compared with commercial HDPE sample (HD7600U). Thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC), together with the statistical analysis of the experimental results was also conducted. Regarding the tensile strength, the difference between the samples of recycled HDPE and commercial HDPE were so insignificant that within the adopted experimental conditions, it can be said that the recycled material is equivalent to commercial. In turn, the kinetic models applied to the thermal analysis showed that the sample of commercial HDPE shows a process of nucleation and growth of single crystals and more homogeneous, while the activation energy is significantly higher than the other samples of HDPE.

Keywords: Recycling. HDPE. Thermal Analysis.Crystallization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do polietileno.....10
Figura 2 – Estrutura do polietileno de alta densidade(HDPE).....12
Figura 3 – Fotos da EBMA.....20
Figura 4 – Exemplos de embalagens de PEAD.....21
Figura 5 – Medidor de índice de fluidez (MFI).....23
Figura 6 – Equipamentos usados no processamento do PEAD.....24
Figura 7 – Modelo do corpo de prova do ensaio de tração e foto da máquina de ensaios universal.....26
Figura 8 – Modelo do corpo de prova provido de entalhe (a) e foto do equipamento instrumentado (b) de análise de resistência ao impacto.....27
Figura 9 – Foto do microscópio eletrônico de varredura (MEV).....28
Figura 10 – Fotos do equipamento de análise térmica (DSC).....28
Figura 11 – Índice de fluidez das diferentes amostras de PEAD.....32
Figura 12 – Fotomicrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto da amostra de PEAD reciclado.....36
Figura 13 – Gráfico de resistência ao impacto das amostras de PEADcomerciale PEAD reciclado.....38
Figura 14 – Fotomicrografias da superfície de fratura do corpo de prova de resistência ao impacto da amostra de PEAD comercial.....39
Figura 15 – Fotomicrografias da superfície de fratura do corpo de prova de resistência ao impacto da amostra de PEAD reciclado.....40
Figura 16 – Variação da temperatura de cristalização Tc,das amostras de PEAD com a taxa de resfriamento.....43
Figura 17 – Variação da temperatura de fusão Tm, das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento.....44
Figura 18 – Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de AD com a taxa de resfriamento.....45
Figura 19 – Variação da entalpia de fusão(ΔH_M)das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento.....46

Figura 20 – Variação da cristalinidade(%χ_c)das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento.....47
Figura 21 – Mudanças de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização.....51
Figura 22 – Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com o tempo de meia vida de cristalização ($t_{½}$).....52
Figura 23 – Parâmetro ln K*(T) para as amostras de PEAD segundo modelo de Ozawa.....55
Figura 24 – Parâmetro m para as amostras de PEAD segundo modelo de Ozawa.....56
Figura 25 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro m de Ozawa obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....57
Figura 26 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro ln K*(T) de Ozawa obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....59
Figura 27 – Variação do parâmetro ln F(T), do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD.....61
Figura 28 - Variação do parâmetro b, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD.....61
Figura 29 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro ln F(T) de Liu, obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....63
Figura 30 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro b de Liu, obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....64
Figura 31 – 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%.....67
Figura 32 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetroE_ae obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas.....68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do HDPE.....14
Tabela 2 - Embalagens de polietileno de alta densidade e resina comercial.....22
Tabela 3 - Valores do índice de fluidez das amostras de PEAD.....30
Tabela 4 - Propriedades mecânicas em resistência à tração para as amostras de PEAD comercial e PEADreciclado.....33
Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir dos termogramas para as diferentes amostras de PEAD em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento.....42

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....13
1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....15
1.1 Preocupação com o meio ambiente.....15
1.1.1 Separação e lavagem.....19
1.1.2 Influência do processamento sobre as propriedades dos polímeros.....21
1.2 Polietileno.....21
1.2.1 Histórico.....21
1.2.2 Estrutura do HDPE.....23
1.2.3 Propriedades do HDPE.....24
1.2.4 Aplicações do HDPE.....26
1.3 Análise térmica.....26
1.3.1 DSC-Calorimetria Exploratória Diferencial.....27
1.4 Cristalização.....28
2 EXPERIMENTAL.....31
2.1 Materiais.....31
2.2 Índice de fluidez.....33
2.3 **Processamento do material e injeção dos corpos de prova**.....34
2.4 Propriedades mecânicas.....35
2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....39
2.6 Análise térmica.....39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....42
3.1 Análise do índice de fluidez (MFI) das amostras de PEAD.....42
3.2 Propriedades mecânicas –resistência à tração e resistência ao impacto das amostras de PEAD.....45
3.3 Análise dos termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das diferentes amostras de PEAD.....53
3.4 Cinética de cristalização das amostras de PEAD em condições não isotérmicas.....60
3.4.1 Análise preliminar – dados dos termogramas das amostras de PEAD.....60

3.4.2 Análise da cinética de cristalização – aplicação dos modelos não isotérmicos.....64
3.4.2.1 Modelos não isotérmicos.....64
3.4.2.2 Resultados experimentais da cinética de cristalização nãoisotérmica das amostras de PEAD.....67
CONCLUSÕES.....83
REFERÊNCIAS.....86
ANEXO A - Conceitos estatísticos.....90
ANEXO B - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (**T**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD.....91
ANEXO C - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (**t**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD.....94
ANEXO D - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD.....97
ANEXO E - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD.....100

INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, o homem retira produtos da natureza para sua utilização no cotidiano. Esses materiais utilizados para a criação de utensílios ou artefatos provinham de fontes naturais. No entanto, a natureza não nos supria de materiais que fossem ao mesmo tempo resistentes, baratos e versáteis, e que pudessem ser utilizados de maneira generalizada.

Foi então que, no início do século XX, o desenvolvimento da tecnologia permitiu a criação de novos materiais, tais como, o plástico. Tais materiais foram integradosem todos os estilos de vida e são usados para fabricação de utensílios domésticos até instrumentos médicos. Desde então, o desenvolvimento contínuo de materiais poliméricos vem crescendo consideravelmente, o que é percebido na variedade dos inúmeros bens de consumo.

Atualmente, uma grande parte dos resíduos descartados rotineiramente no Brasilé composta por material plástico. Entre os termoplásticos[1] de maior volume está o polietileno de alta densidade (PEAD), muito comum no lixo doméstico. O aumento do uso, juntamente com o aumento da produção desse material, gerou uma quantidade significativamente grande presente em lixões e/ou aterros sanitários.

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 de matéria-prima, 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.

A atual conscientização das empresas traz benefícios ao meio ambiente. Uma das estratégias adotadas é a reintrodução do descarte ou resíduo polimérico primário, transformando-o em um produto de menor valor ou destinado a uma mesma aplicação através da reciclagem. Porém, durante a reciclagem podem ocorrer alguns problemas que diminuem as propriedades finais do artefato tais

[1]**Termoplástico** é um material polimérico sintético que, quando sujeito à ação de calor, facilmente se deforma podendo ser remodelado e novamente solidificado mantendo a sua nova estrutura.Exemplos de termoplásticos são o polipropileno (PP), o polietileno (PE), e o policloreto de vinila (PVC), entre outros.

como,(diminuição do alongamento na ruptura,diminuição da resistência ao impacto, descoloração, etc.) e/ou que dificultam o reprocessamento.

A reciclagem de embalagens de PEAD é muito importante, pois além do grande volume presente no lixo doméstico, a elevada viscosidade do polímero reciclado torna a moldagem por injeção muito difícil de ser conduzida com qualidade. Com isso, o objetivo principal desta Dissertação foi caracterizar através das propriedades mecânicas e da cinética de cristalização o polietileno (PEAD) reciclado, oriundo de embalagens não pigmentadas. Além disso, comparações também foram realizadas com uma resina de PEAD comercial que serviu como referência (nesta dissertação).

1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1.1 Preocupação com o meio ambiente

O tema meio ambiente está cada vez mais presente no cotidiano das pessoas. A qualidade de vida das novas gerações e a escassez de recursos naturais tem gerado a conscientização e busca de melhores soluções para os problemas ambientais. Com isso, surgiu na década de 70 o conceito de desenvolvimento sustentável que vem se estabilizar na década de 90.Desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro (VAN BELLEN,2004).

Para o desenvolvimento sustentável, um dos requisitos é a utilização ao máximo de todo material retirado do meio ambiente.É importante garantir que o total de recursos naturais utilizados na reciclagem não exceda os benefícios ambientais que o produto reciclado traz (BORGES e LANNES, 2000).

De acordo com Carlos Mine, apud GRIPP (2001), lixo é matéria-prima fora do lugar. A forma com que uma sociedade trata do seu lixo, dos seus velhos, dos meninos de rua e dos doentes atesta o seu grau de civilização. O tratamento do lixo doméstico, além de ser uma questão com implicações tecnológicas, é antes de tudo uma questão cultural. No início do século XXI, com uma população estimada de 6,2 bilhões de pessoas, a geração de lixo é de mais de um bilhão de toneladas de resíduos por ano (ZANIN,2004).Segundo BORGES e LANNES (2000) toda poluição é desperdício, logo é preciso pensar em não gerar resíduos antes da questão de tratamento e reciclagem dos mesmos.

Os resíduos sólidos são classificados em três classes seguindo os critérios dos riscos potenciais ao meio ambiente. A classificação é regulamentada pela NBR 10004.São eles (PIVA e WIEBECK, 2004):

a. Classe I - resíduos perigosos, com potencial de risco à saúde pública e ao meio ambiente. São exemplos: baterias e produtos químicos.
b. Classe II - substâncias não inertes como matéria orgânica e papel.
c. Classe III – substâncias inertes como rocha, tijolos, vidros, plástico e borracha que não se degradam rapidamente.

1.2 A reciclagem

Reciclagem, aplicada a lixo ou resíduo, é definida como um processo onde um material já utilizado para seu propósito, descartado e separado do lixo seja reprocessado, reintroduzido ao processo produtivo e transformado em um novo produto, que pode ser semelhante ou com características diferentes ao inicial (MANO e BONELLI, 1994).

Os benefícios da reciclagem são: redução do lixo, preservação dos recursos naturais, economia de energia, redução da poluição ambiental, geração de empregos diretos e indiretos, entre outros(MANO e BONELLI, 1994).

O conceito de reciclagem de lixo urbano está ligado à redução das áreas para disposição em aterros sanitários, seguido pela criação de novo valor a um material assim que este perde seu valor original (COSTA,2000).

Os resíduos urbanos podem ser coletados de duas maneiras: a coleta bruta e a coleta seletiva. Na coleta bruta, os materiais são coletados e enviados a uma usina de lixo para que ocorra a triagem e separação dos recicláveis; enquanto, na coleta seletiva há a separação dos componentes que podem ser recuperados na própria fonte geradora. Conforme a ABNT, a coleta seletiva remove os resíduos previamente separados pelo gerador em papéis,latas, plásticos e outros (MUSTAFA, 1993; COSTA, 2000).

Entre as vantagens da coleta seletiva, podem ser citadas: melhor qualidade dos materiais a serem reciclados; geração de empregos; redução do volume do lixo no aterro; e, economia de energia (COSTA, 2000).

1.3 Resíduos plásticos e sua reciclagem

O Resíduo plástico, com relação à sua natureza é classificado em pós-industrial e pós-consumo. O plástico pós-industrial provém principalmente de refugos de processos de produção e transformação, rebarbas etc. No caso do plástico pós-

consumo, os resíduos são descartados pelos consumidores, sendo a maioria proveniente de embalagens (COSTA,2000).

A reciclabilidade, que é definida como a habilidade que o material apresenta,após o processamentode readquirir as propriedades originais, é baixa para a maioria dos polímeros.O polietileno (PE), por exemplo, usado na produção de sacos de lixo é originalmente parte de peças com valor agregado mais alto (ZANIN, 2004).

Os polímeros têm apresentado participação expressiva na composição dos resíduos urbanos nos últimos anos. Uma das razões são os hábitos alimentares da população dos países mais desenvolvidos. Sacolinhas de supermercados, utensílios cotidianos, peças de automóveis, embalagens de produtos em geral, garrafas PET, etc., cerca de 20% do nosso lixo doméstico são compostos por esses materiais. De acordo com PIVA (2004), o tempo de vida útil do resíduo plástico pode variar dependendo do tipo de aplicação - embalagens descartáveis: 1 a 2 anos; utensílios domésticos e brinquedos: 3 a 5 anos; recipientes, componentes de automóveis e eletroeletrônicos: 6 a 9 anos; e, tubos, fios, móveis e materiais da construção civil: mais de 10 anos.

Os resíduos plásticos causam um sério impacto ambiental como, por exemplo: o esgotamento da matéria-prima não renovável; e, o acúmulo de resíduos de difícil degradabilidade. Devido à difícil degradabilidade, os plásticos dispostos em aterros geram camadas impermeáveis que afetam a troca de gases, prejudicando a decomposição dos materiais biologicamente degradáveis, além de dificultar a compactação.Além disso, à eventual queima destes plásticos libera gases tóxicos (GRIPPI,2001; MANRICH *et al.*, 1997).

1.3.1 Tipos de reciclagem de plásticos

De acordo com as normas da ASTM D 5033 – Standard Guide for Development, a reciclagem de materiais plásticos pode ser de dois tipos:

A primeira divide-se em mecânica, energética e química e classifica a reciclagem por tipo de processamento (GRIPPI, 2001; PIVA, 2004; ZANIN, 2004):

- *Reciclagem Mecânica*:transforma resíduos plásticos industriais e pós-consumo em grânulos, que são posteriormente utilizados na fabricação de sacos de lixo, solados, pisos entre outros;
- *Reciclagem Energética*:incineração dos resíduos plásticos, com reaproveitamento da energia gerada sem danos ao meio ambiente;
- *Reciclagem Química*: quebra das moléculas do plástico, gerando monômeros, óleo e gases que são aproveitados como matéria-prima na indústria petroquímica, utilizando o processo de pirólise, hidrólise, etc.

O segundo tipo de classificação divide a reciclagem de plásticos em primária, secundária, terciária e quaternária, (GRIPPI, 2001; MANO E BONELLI, 1994; PIVA, 2004).

- *Reciclagem primária ou pré-consumo*: recuperação dos resíduos na fonte geradora, indústria ou empresa transformadora. Os resíduos são reciclados por processos convencionais, produzindo materiais com propriedades e características semelhantes ao produto original. O produto final desta reciclagem, em grânulos, é novamente processado gerando novos produtos manufaturados;
- *Reciclagem secundária ou pós-consumo*:recuperação dos resíduos plásticos oriundos do lixo, encontrados em lixões, usinas de compostagem, coleta seletiva, sucata, entre outros. Este tipo de reciclagem se aplica principalmente a termoplásticos,que representam cerca de 80% do total de plásticos, devido a sua facilidade para remoldagem e reutilização. No caso dos plásticos termorrígidos, o uso mais comum é como “carga”, após moagem, em novas formulações;
- *Reciclagem terciária*:recuperação dos resíduos plásticos pela conversão destes em matérias-primas, como monômeros e oligômeros, utilizados para formar novamente resinas virgens ou outras substâncias, como gases e óleos. Este processo ocorre por pirólise, conversão catalítica entre outros;
- Reciclagem quaternária:destruição dos resíduos plásticos, por combustão, com a finalidade de obter energia térmica.

A reciclagem mecânica é o processo de reciclagem mais utilizado no Brasil por ter uma redução na mão-de-obra, acessibilidade a pequenas e médias empresas, diminuição da população que trabalha nos aterros, entre outros fatores. No restante do mundo, utilizam-se com maior frequência, as reciclagens química e energética(GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

A reciclagem mecânica, quando provém de resíduos urbanos (coleta seletiva, catadores nos lixões ou usinas de triagem), aumenta a complexidade em razão das diferentes contaminações presentes, envolvendo operações específicas de separação, pré-lavagem, lavagem, enxágue, moagem, secagem, cuidados com efluentes, entre outras(GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

1.3.2 Separação e lavagem

A etapa de preparação dos materiais para reciclagem mecânica é muito importante. A produtividade e a qualidade dos materiais dependem das etapas de separação, moagem e lavagem, pois os equipamentos para processamento do material moído já apresentam tecnologia padrão conhecida. No caso da reciclagem de recipientes produzidos com resinas não facilmente identificáveis, a etapa de separação é a mais difícil e mais cara do seu processo de reciclagem (COSTA, 2000).

Dos resíduos plásticos pós-consumo, após a separação da fração de plásticos facilmente identificáveis e recicláveis (PEAD não pigmentado e o PET branco e verde), resta uma fração de plásticos misturados. Essa mistura é composta, por exemplo, por: itens plásticos não identificáveis; poucas quantidades de plásticos específicos; embalagens plásticas multicamadas; itens muito contaminados; itens altamente pigmentados; itens com o mesmo polímero de diferentes taxas de fluidez; entre outros (AMASS *et al.*, 1998).

O PEAD e o PET são vendidos diretamente para os recicladores e os restos provavelmente enviados aos aterros sanitários ou servem de matéria prima para a fabricação de produtos plásticos misturados (GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

Algumas dificuldades apresentadas pela reciclagem secundária são: a presença de vários tipos de plásticos, muitas vezes incompatíveis entre si; a heterogeneidade da composição do resíduo plástico; e, as misturas de materiais em embalagens, como plásticos com papel e plásticos com metais (GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

As embalagens rígidas, como garrafas produzidas a partir das poliolefinas, apresentam vantagens na sua reciclagem, pois utilizam na sua produção, através de extrusão por sopro, resinas de propriedades similares. Logo, mesmo se tratando de matéria-prima pós-consumo, as propriedades finais do material reciclado são similares às propriedades da matéria-prima utilizada e o processo de reciclagem é mais estável e facilmente controlado, sendo o mesmo efeito verificado com as garrafas feitas de PET(GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

Outra vantagem das embalagens rígidas tipo garrafa é que os rótulos são facilmente retirados. Vários métodos de separação, lavagem, secagem e processamento são apresentados, contemplando as embalagens rígidas de poliolefinas e PET, previamente separadas ou não, como os processos CPRR (Centro de Pesquisas em Reciclagem de Plásticos da Rutgers University), Clean Tech, Graham Recyclinge M.A. Industries, Parket, Plastics Recycling Alliance, Plastics, Resource Group, Quantum Chemical, entre outros (GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

Os filmes produzidos com poliolefinas podem ser monocamada ou multicamada, estes últimos com uma maior dificuldade de reciclagem, devido às camadas normalmente serem co-extrusadas com diferentes tipos de resinas para proporcionar propriedades especiais ao filme, além do alumínio, que serve como barreira. A primeira linha de reciclagem deste tipo de filme nos Estados Unidos teve início em 1991, pela Union Carbide Chemicals and Plastics Company (GRIPPI, 2001; MANO, 1994; ZANIN, 2004; PIVA, 2004).

1.3.3 Influência do processamento sobre as propriedades dos polímeros

Durante o processamento de resinas poliolefínicas ocorrem alterações na estrutura molecular, devido a altas temperaturas, atmosfera oxidativa e cisalhamento. Essas alterações causam: reações de reticulação: gerando cadeias de maior massa molar; diminuição da fluidez; e, reações de cisão de cadeia:o que leva a alterações na distribuição de peso molecular e nas propriedades reológicas da resina(MUSTAFA, 1993; CALCAGNO, 2007).

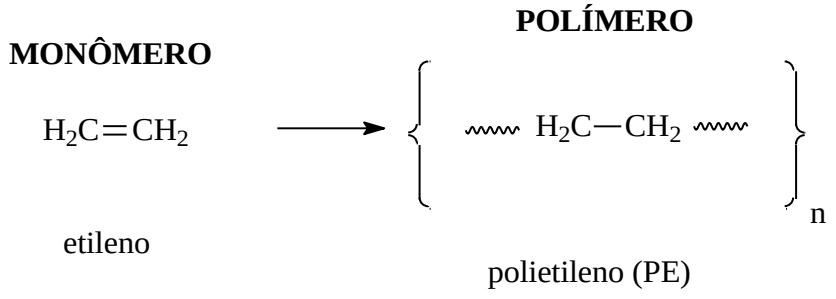
Estas alterações geralmente levam à redução das propriedades mecânicas e térmicas do material. A exposição da resina ao processamento térmico é conhecida como a história termomecânica da resina. O comportamento da resina virgem exposta a múltiplas histórias térmicas não é geralmente um bom previsor do comportamento das resinas recicladas pós-consumo, devido à utilização de aditivos e a possíveis contaminações (MUSTAFA, 1993; COUTINHO *et al.*, 2003).

1.4 Polietileno

1.4.1 Histórico

O polietileno é conhecido dentre os polímeros por possuir a estrutura mais simples conhecida. É derivado do eteno ou etileno ($H_2C=CH_2$) e, portanto, só possui carbono e hidrogênio em sua composição (Figura 1). 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, pois as propriedades dependem da quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO, 2006).

Figura 1 – Estrutura do polietileno



Fonte: o Autor, 2015.

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 e criaram uma forma sólida, o 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 (HDPE). 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)

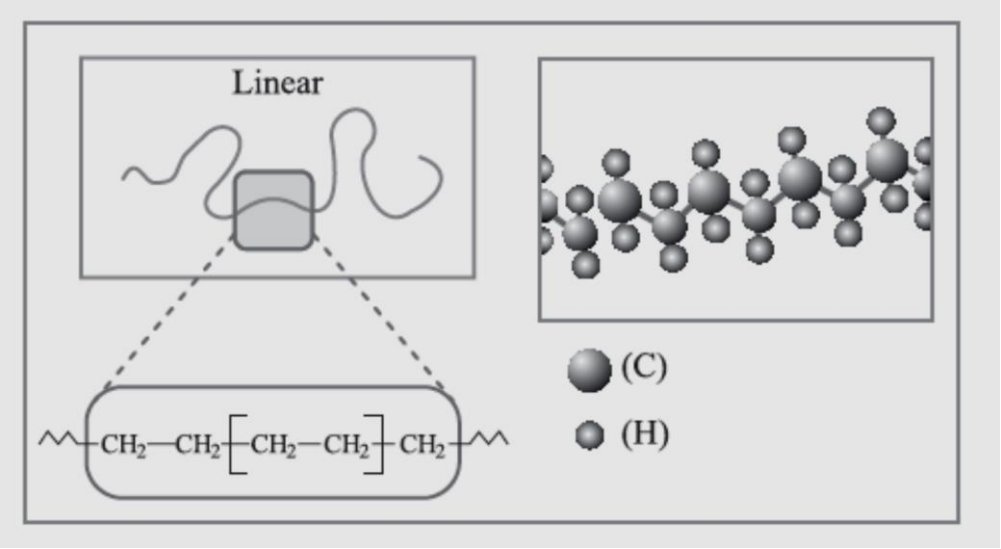
Estes cinco tipos de polietileno podem ser produzidos modificando-se as condições reacionais e o sistema catalítico empregado na reação.

1.4.2 Estrutura do HDPE

Dependendo da técnica empregada na polimerização e da natureza química dos monômeros, o polietileno pode apresentar estruturas de diferentes tipos, e com isso, irá possuir diferentes propriedades físicas, que irão determinar a sua aplicabilidade. Os tipos mais comuns são os de estrutura linear e ramificada(COUTINHO *et al.*, 2003; MANRICH 2005).

Os polietilenos, como dito anteriormente, apresentam macromoléculas formadas apenas por carbono e hidrogênio. O polietileno de alta densidade (HDPE) possui uma cadeia linear, com ramificações curtas e em pouca quantidade.A estrutura de um HDPE pode ser observada na Figura 2.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*".

Figura 2 – Estrutura do polietileno de alta densidade (HDPE)



Fonte: COUTINHO et al., 2003.

1.4.3 Propriedades do HDPE

Este polímero apresenta menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos na cadeira principal, sendo assim, as cadeias conseguem se organizar, pois existem poucas restrições para o alinhamento destas. 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 a 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 HDPE, a densidade é em torno de 0,96 g/cm³. 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 HDPE, a temperatura de fusão é aproximadamente 137°C, enquanto no polietileno de baixa densidade (e que possui muitas ramificações), a temperatura de fusão é em torno de 115°C(COUTINHO *et al.*, 2003).

A temperatura de transição vítrea do HDPE 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 do que polímeros que possuem cadeias laterais complexas(COUTINHO *et al.*, 2003).

O HDPE, 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 molecular do polímero. O HDPE de baixa massa molecular é frágil e quebra em baixas deformações, sem o desenvolvimento de “pescoço” nos ensaios de tração. Já o HDPE comercial, com massa molecular entre 80.000 e 1.200.000g/mol, sempre ocorre formação de “pescoço”. Amassa molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Para o HDPE com massa molecular entre 10^5 e 10^6, a resistência ao impacto é bastante alta(COUTINHO *et al.*, 2003).

Em geral, o HDPE, 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 HDPE, 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 HDPE

Propriedade	
Densidade, g/cm³	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.

1.4.4 Aplicações do HDPE

O HDPE 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 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 como misturador de aditivos aos polímeros
- ✓ Moldagem por injeção – os termoplásticos são injetados em um molde, quando estão acima da temperatura de fusão, para produzir diferentes tipos de peças

Quando moldado por sopro, o HDPE 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 costumamos utilizar diariamente (MANRICH *et al.*, 1997).

1.5 Análise térmica

Segundo MOTHÉ (2009), a análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise térmica pode ser aplicada tanto na área acadêmica quanto industrial, em diversos setores como: alimentício, farmacêutico, petroquímico, de polímeros, produtos naturais, compósitos e outros. As técnicas são úteis na caracterização de processos ou transformação e em áreas envolvidas nas modificações químicas e físicas dos materiais, por exemplo. Dentre as vantagens dessa técnica termo analítica, temos: a pequena quantidade de amostra utilizada e não necessidade de um preparo específico. Além de em um único gráfico ser capaz de representar resultados variados. Porém, o custo dos equipamentos é relativamente alto e a técnica é destrutiva (CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

É uma boa ferramenta para estudos como: propriedades térmicas e mecânicas, equilíbrio de fases e transformações. Na análise térmica, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível se observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. Há um transdutor apropriado para monitorar as mudanças, produzindo um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado e lido em um registrador(CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

O entendimento do comportamento de um material complexo pode ser percebido com os métodos de análise térmica em conjunto com outros métodos de análise, relacionando com isso, as propriedades térmicas do material à sua estrutura(CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

São cinco as técnicas termo analíticas: Termogravimetria(TG) e Termogravimetria Derivada(DTG); Análise Térmica Diferencial (DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC); Análise Mecânica Térmica(TMA); e, Análise Mecânica Dinâmica(DMA)(CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

1.5.1 DSC-Calorimetria Exploratória Diferencial

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a *Análise Térmica Diferencial* (DTA - do inglês "Differential Thermal Analysis"), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e, a *Calorimetria Exploratória Diferencial* (DSC - do inglês "Differential

Scanning Calorimetry"). A nomenclatura e as abreviaturas seguem o padrão sugerido por Ionashiro e Giolito, para a língua portuguesa, segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) (DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

O DSC é uma técnica derivada da DTA. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos(absorção de calor),exotérmicos(evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica, segundo MOTHÉ (2009).

Algumas medidas específicas como transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outras, podem ser proporcionadas pelo DSC (CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

Existem dois tipos de equipamentos de DSC. NO DSC conhecido por fluxo de calor, há uma única fonte para aquecer a amostra e a referência. A curva calorimétrica da amostra é apresentada na forma de diferença de temperatura, já a referência é dada em função do tempo ou da temperatura. O DSC por compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. A temperatura é controlada por meio de dois sistemas (CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

As vantagens da técnica de DSC são: rápido tempo de análise, fácil preparo da amostra, pode ser aplicado para sólidos e líquidos, larga faixa de temperatura e medidas quantitativas. Há também as limitações como: redução da sensibilidade quando a linha base está em inclinação ou curvatura; necessidade de elevar taxas de aquecimento para aumentar a sensibilidade, mas reduz a resolução, algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldade para interpretação (CANEVAROLO, 2004; MOTHÉ, 2009).

1.6 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 (OZAWA, 1971; RABELLO, 2000).

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(OZAWA, 1971; RABELLO, 2000).

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. Todos esses fatores possibilitam a obtenção de uma variedade de propriedades finais no material polimérico (MARINHO, 2005).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os resíduos de polietileno de alta densidade(PEAD) foram escolhidos em função do quantitativo percentual em massa verificado na Central de Coleta Seletiva da Empresa Brasileira de Meio Ambiente (EBMA) (Figura 3). A EBMA fica situada na cidade de Nova Friburgo, região serrana do estado do Rio de Janeiro.

Figura 3 – Fotos da EBMA com especial destaque à Central de Coleta Seletiva

Fonte: O autor, 2015.

Em função do valor de mercado, apenas embalagens não coloridas de PEAD, de tamanhos e formatos diversos, foram selecionadas baseando-se na codificação numérica. Nesse código, os símbolos são constituídos por um elemento comum, formado por três setas inseridas em um triangulo e apontadas em sentido horário, e um código numérico – valor 2 para o PEAD. Nas Figuras 4ae 4b são apresentados

exemplos de embalagens de PEAD rotineiramente encontradas na central de coleta seletiva da cidade de Nova Friburgo e em residências, respectivamente.

Figura 4 – Exemplos de embalagens de PEAD encontradas

Legenda: (a) - Na central de coleta seletiva; (b) - Em residências.
Fonte: O autor, 2015.

As embalagens de PEAD 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.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 e

colocados em estufa para secagem. Finalmente, através do procedimento de partição, os grânulos foram dispostos para as análises. Na Tabela 2 são apresentadas as embalagens de PEAD selecionadas nesta investigação, assim como a resina comercial escolhida para fins de comparação.

Tabela 2 - Embalagens de polietileno de alta densidade escolhidas e resina comercial

Embalagem	**Cor/Agente**[1]	**Visual**[2]		**Uso**
Produto de limpeza	Pigment White 6 /TiO_2, rutilo	*Branco*		Álcool comum
Produto de limpeza	----	*Incolor*[3]		Amaciante
Produto automotivo	$CaCO_3$	*Marfim*		Lubrificante
Resina Comercial – fabricante: Braskem				
Resina HD7600U - polietileno de alta densidade, desenvolvido para ser utilizado em misturas com PEBDL e PEBD para a fabricação de filmes, em especial filmes termo encolhíveis. Possui controle de géis e aditivação otimizada para esta aplicação. Densidade: 0,954 g/cm^3 (ASTM D792)				

Legenda: (1) - Color index e tipo de agente usado conforme consulta; (2) - De acordo com percepção visual; (3) - PEAD sem pigmentação.
Fonte: O autor, 2015.

2.2 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 5).

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 5 - Medidor de índice de fluidez (MFI)

Fonte: O autor, 2015.

2.3 Processamento do material e injeção dos corpos de prova

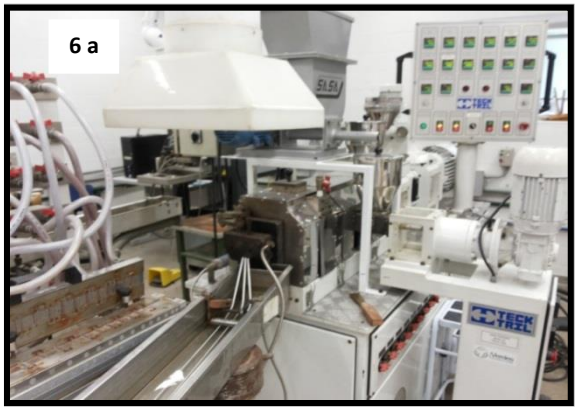
Os resíduos de PEAD brancos, marfins e incolores granulados foram misturados e extrusados em extrusora dupla-rosca corrotacional interpenetrante, marca Teck Tril, modelo DCT20, com 20 mm de diâmetro e L/D = 36 (Figura 6a).O material resultante dessa mistura de resíduos foi designado como PEAD reciclado.

O perfil de temperaturas no barril foi de 90 °C na primeira zona, 120 °C na segunda zona, 150 °C na terceira zona e 180°C nas demais zonas e no cabeçote, com rotação das roscas em 300 rpm. Durante o processamento, o polímero foi introduzido no sistema através do funil principal, sendo fundido e homogeneizado na primeira zona de mistura da rosca.

Após extrusão e granulação, os corpos de prova para a caracterização dos materiais (ensaios de resistência à tração e ao impacto) foram obtidos por injeção em uma injetora Arburg, modelo Allrounder 270 S 400-170 (Figura 6b). O perfil de temperatura empregado foi de 150 a 180 °C, para a perfeita plastificação do material

extrusado, com temperatura no molde de 60 °C, mantida por um termorregulador a óleo. A velocidade (vazão) de injeção foi de 30 cm^3/s.

Figura 6 – Equipamentos usados no processamento do PEAD reciclado e da resina comercial PEAD HD7600U



Legenda (a) - extrusora; (b) – injetora.
Fonte: O autor, 2015.

Para fins de comparação, a resina comercial de PEADHD7600U também foi processada e injetada em condições idênticas às utilizadas para o material reciclado.

2.4 Propriedades mecânicas

Entre os diversos tipos de ensaios disponíveis para a avaliação das propriedades mecânicas, o mais amplamente utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e de realização rápida, além de fornecer informações importantes e primordiais para o projeto e a fabricação de peças e componentes (GARCIA *et al.*, 2000).

O ensaio de resistência à tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova especifico até a ruptura. Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido às vantagens de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais (GARCIA *et al.*, 2000).

Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material(GARCIA *et al.*, 2000).

Na presente dissertação, após o processamento e a injeção dos corpos de prova de PEAD reciclado e de PEAD resina comercial (Figura 7a), o ensaio de resistência à tração foi conduzido de acordo com a norma ASTM D 638 usando-se uma célula de carga de 5 kN e velocidade de aplicação da carga de 25 mm/min.

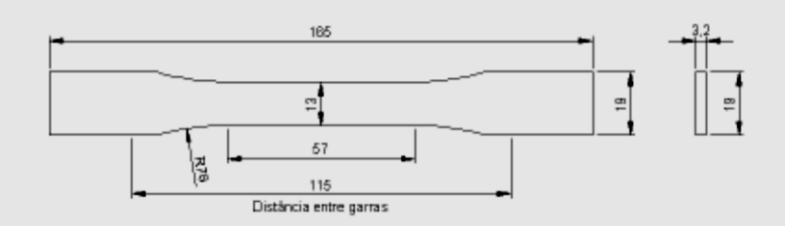
O módulo de elasticidade (**E**), o limite de escoamento (σ_e), o limite de resistência à tração (σ_u), o limite de ruptura (σ_f), a deformação na ruptura (ε_f) e o módulo de tenacidade (U_t) foram os parâmetros obtidos através do ensaio em questão.

Após condicionamento por 24 h em 25°C, dez corpos de prova de cada amostra foram ensaiados e a média e o desvio-padrão dos resultados foram reportados.Uma máquina de ensaios universal, marca Shimadzu, modelo AUTOGRAPH AG-I 100 kN, foi utilizada (Figura 7b).

Figura 7a - Máquina de ensaios universal

Nota: Usada no ensaio de resisência à tração.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 7b - Modelo do corpo-de-prova do ensaio de tração



Nota: Corpo tipo I, dimensões em mm.
Fonte: ASTM D638.

A avaliação da resistência ao impacto de materiais poliméricos é um fator decisivo na seleção de materiais para aplicações de engenharia. Estes materiais podem apresentar ductilidade em condições de ensaio *quase estáticas* como em ensaios de tração convencional a baixas velocidades. No entanto, quando submetidos a testes dinâmicos, testes de impacto em elevadas taxas deformacionais ou a baixas temperaturas, alguns materiais podem apresentar tendência à fragilização (CORREA *et al.*, 1999).

De uma forma geral, os testes de impacto são classificados em duas categorias com base no método utilizado na obtenção da energia de impacto (CORREA *et al.*, 1999):

- Métodos nos quais a energia de impacto é ajustada até que determinada fração de um lote de corpos de prova ensaiados se quebre. Exemplo: Ensaios de impacto por queda de dardo *(Fallingweight tests)*;
- Métodos nos quais a energia cinética do martelo é relativamente maior do que a energia requerida para fraturar o corpo de prova. Exemplos: Ensaios Charpy, Izod e tração-impacto.

Na presente dissertação, o PEAD reciclado e a resina comercial, após processamento e injeção dos corpos de prova (Figura 8a), foram avaliados segundo anorma internacional ASTM D-256 (Método A) para o teste de resistência ao impacto Izod(entalhe em V).

Após o condicionamento dos corpos de prova a 25 °C durante 24 horas, aproximadamente dez corpos foram ensaiados de cada amostra (PEAD reciclado e

PEAD virgem) usando-se uma massa de 5,16 J para o martelo. A média e o desvio-padrão foram, então, calculados e reportados.

Na Figura 8b é apresentada a máquina utilizada para o ensaio de impacto instrumentado marca Instron, modelo CEAST 9050.

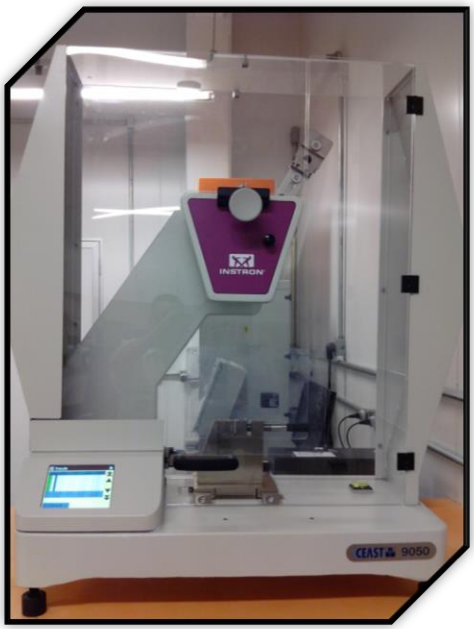
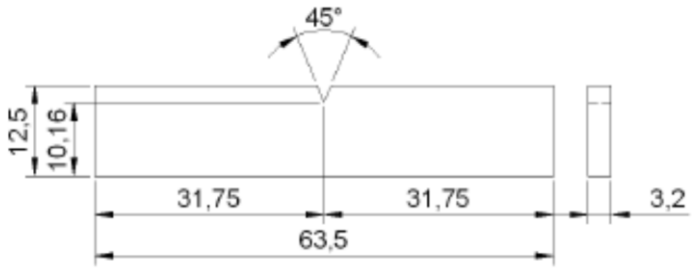


Figura 8a – Equipamento instrumentado de análise de resistência ao impacto

Fonte: o Autor, 2015.

Figura 8b –Modelo do corpo-de-prova provido de entalhe



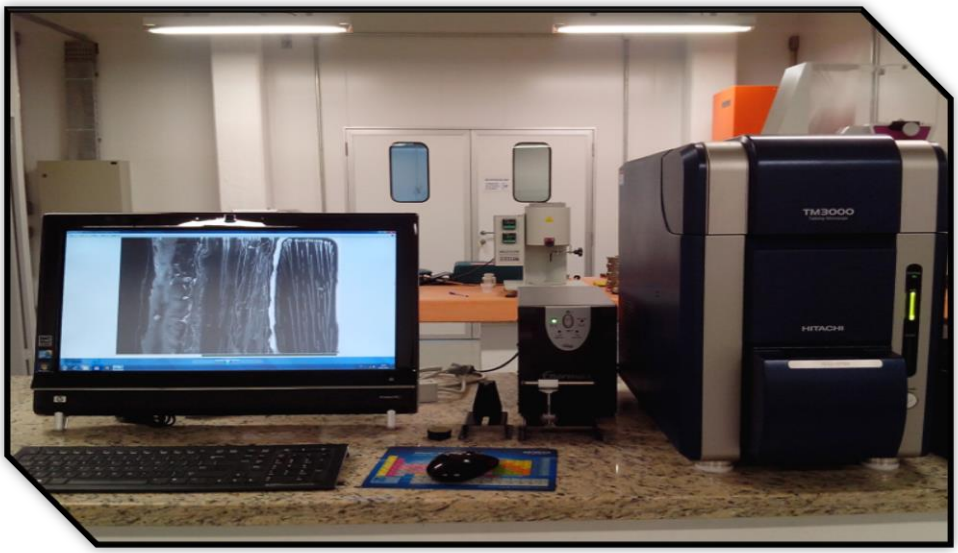
Nota: Dimensões em mm.
Fonte: ASTM D256.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de provas das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado, após os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto, tiveram a superfície de fratura foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O microscópio usado foi o MEV da marca Hitashi, modelo TM 3000 (Figura 9). A superfície de fratura foi analisada sem uso de cobertura metálica e com uma voltagem de 15 kV. As fotomicrografias foram obtidas com aumentos de até x 200.

Figura 9 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Fonte: o Autor, 2015.

2.6 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, Silmutaneous Thermal Analyzer (Figura 10).

Figura 10 – Equipamento de análise térmica (calorímetro exploratório diferencial, DSC)

Fonte: o Autor, 2015.

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,a calibração do equipamento foi realizada com um padrão de índio (In). 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™®, versão 10.1.

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do índice de fluidez (MFI) das amostras de PEAD

Na Tabela 3 são apresentados os valores de MFI das diferentes amostras de polietileno de alta densidade (PEAD).

Tabela 4 - Valores do índice de fluidez das amostras de PEAD

Tabela 4: Valores do índice de fluidez das amostras de PEAD

PEAD	Índice de fluidez[1] (g/10 min)
Branco	1,69 ± 0,27
Incolor	1,27 ± 0,18
Marfim	1,09 ± 0,10
Comercial HD7600U	1,15 ± 0,01
Reciclado	1,04 ± 0,03

[1]Condições de análise: 190 °C, massa total de 5,00 kg

A análise de variância (ANOVA) (ver Anexo I) pode ser usada na investigação de situações nas quais existem diversas variáveis independentes. Quando são violadas de forma importante as pressuposições de normalidade e homocedasticidade[2], não se pode confiar no resultado de uma análise de variância tradicional, pois a probabilidade de se cometer um erro do Tipo I[3] afasta-se marcadamente de α. A alternativa não paramétrica para a ANOVA a um critério é o teste de Kruskal-Wallis.

[2]Termo 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).

[3]Em 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).

O teste de Kruskal-Wallis[4] é o teste não paramétrico[5] 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). 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:

$$H_o: MFI_{Comercial} = MFI_{Branco} = MFI_{Incolor} = MFI_{Marfim} = MFI_{Reciclado}$$

$$H_1 = H_o \text{ é falsa}$$

As diferenças encontradas entre os valores médios de MFI 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 = 10,026 com 4 graus de liberdade, p = 0,040).

A Figura 11 apresenta o gráfico gerado pelos valores experimentais encontrados para as diferentes amostras de PEAD. Em paralelo, um teste de

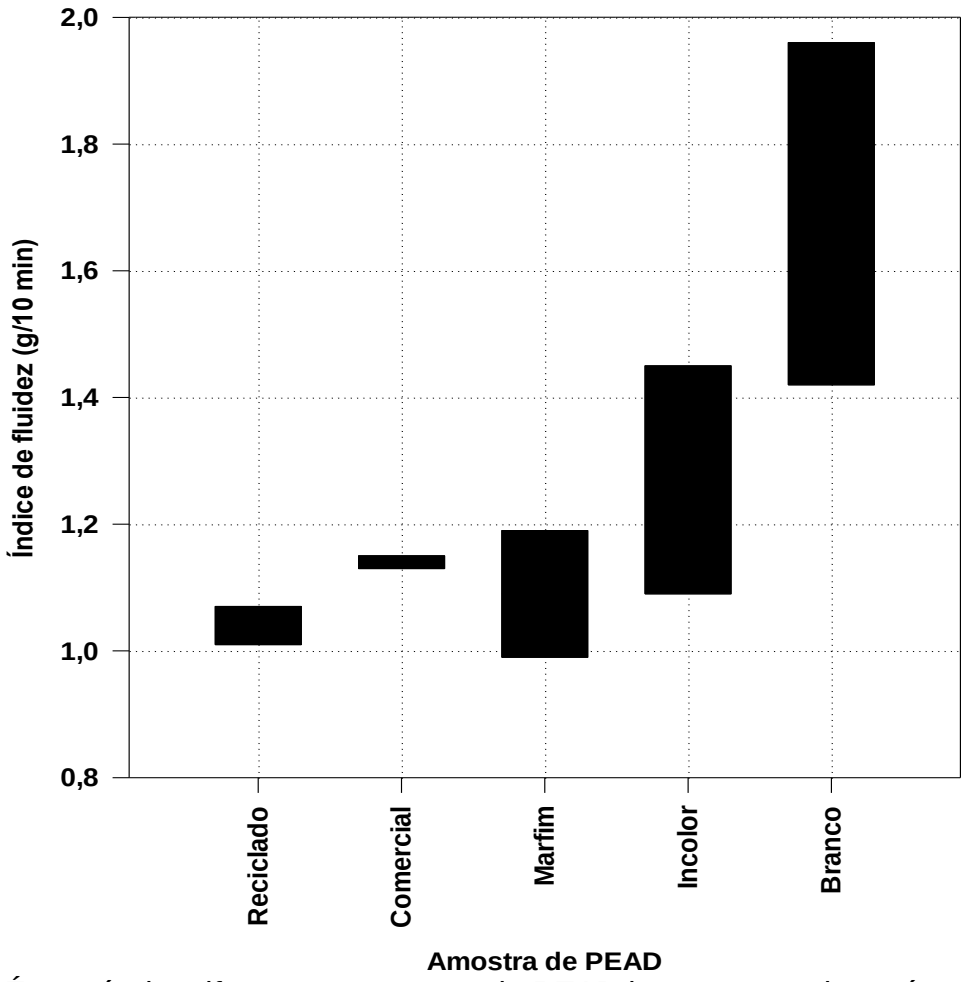
---

[4]Em 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).

[5]Métodos 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).

comparações múltiplas *versus* um grupo de controle (método de Dunnett[6]) foi conduzido com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16.

Figura 11 – Índice de fluidez das diferentes amostras de PEAD



É possível verifcar que a amostra de PEAD branco, a qual contém como carga rutilo (TiO

Fonte : O autor, 2015.

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

[6]O teste de Dunnett, em geral, é preferido para a comparação de diferenças pareadas entre médias de tratamentos e um controle após uma análise de variância (ANOVA). A significância deste teste implicará apenas na conclusão de que os grupos tratados apresentam diferença com o grupo controle (WITTE *et al.*, 2005).

nãoparamétrico, que o PEAD branco apresenta diferença relevante em seu comportamento viscosoou, indiretamente, em sua massa molecular média.

3.2 Propriedades mecânicas –resistência à tração e resistência ao impacto das amostras de PEAD

Na Tabela 4 encontram-se os valores dos diferentes parâmetros encontrados no ensaio de resistência à tração das amostras de PEAD comercial (HD7600U) e de PEAD reciclado (misturas das embalagens granuladas incolores e colorações branca e marfim).

Tabela 4 -Propriedades mecânicas de resistência à tração para as amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado

Amostra de PEAD	Propriedade mecânica – resistência à tração					
	Módulo de elasticidade E, Mpa	Limite de escoamento σ_e, MPa	Limite de resistência à tração σ_u, (MPa)	Limite de ruptura σ_f, MPa	Deformação na ruptura ε_f, (%)	Módulo de tenacidade U_t, (J)
Comercial - HD7600U	826 ± 18	21,4 ± 0,2	25,8 ± 0,2	11,4 ± 0,3	24,5 ± 2,2	30,8 ± 1,6
Reciclado	793 ± 17	21,2 ± 0,3	25,3 ± 0,4	7,6 ± 0,3	21,3 ± 1,3	27,5 ± 1,6

Fonte: O autor, 2015.

O módulo de elasticidade (**E**), módulo de Young, fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura. É determinado pelo quociente da tensão convencional pela deformação convencional ou alongamento específico na região linear do diagrama tensão-deformação (GARCIA *et al.*, 2000).

Após o teste da normalidade (Shapiro-Wilk, cujo valor de p foi p=0,657) e o teste da igualdade de variâncias (p = 0,965), o teste *t*[7] foi aplicado com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16 para avaliar os dados experimentais obtidos para o módulo de elasticidade das amostras de PEAD comercial e reciclado.As diferenças encontradas entre os valores médios do módulo **E**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 95% (*t*= - 3,023 com 8 graus de liberdade, p = 0,0165 para um teste bicaudal).

Por sua vez, o escoamento é entendido como um fenômeno localizado, que se caracteriza por um aumento relativamente grande na deformação, acompanhado por uma pequena variação na tensão. Pode ser nítido ou imperceptível. A principal tensão definida na região de escoamento é σ_e, limite de escoamento, que é a máxima tensão atingida na região de escoamento (GARCIA *et al.*, 2000).

Após o teste da normalidade (Shapiro-Wilk, cujo valor de p foi p = 0,725) e o teste da igualdade de variâncias (p = 0,277), o teste *t* foi aplicado com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16 para avaliar os dados experimentais obtidos para o limite de escoamento, σ_e, das amostras de PEAD comercial e reciclado. As diferenças encontradas entre os valores médios de $\sigma_e$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 95% (*t* = - 1,778 com 8 graus de liberdade, p = 0,113 para um teste bicaudal).

---

[7]O **teste *t*** consiste em formular uma hipótese nula e consequentemente uma hipótese alternativa, calcular o valor de ***t***conforme uma fórmula apropriada e aplicá-lo à função densidade de probabilidade da distribuição ***t*** de Student medindo o tamanho da área abaixo dessa função para valores maiores ou iguais a ***t***. Essa área representa a probabilidade da média dessa(s) amostra(s) em questão ter(em) apresentado o(s) valor(es) observado(s) ou algo mais extremo. Se a probabilidade desse resultado ter ocorrido for muito pequena, podemos concluir que o resultado observado é estatisticamente relevante. Essa probabilidade também é chamada de *p-valor* ou valor p. Consequentemente, o nível de confiança α é igual a 1 - *p-valor*.Normalmente é usado um "ponto de corte" para o *p-valor* ou para o nível de confiança para definir se a hipótese nula deve ser rejeitada ou não. Se o *p-valor* for menor que esse "ponto de corte", a hipótese nula é rejeitada. Caso contrário, a hipótese nula não é rejeitada.É comum que sejam usados os "pontos de corte" para *p-valor* 0,1%, 0,5%, 1%, 2% ou 5%, fazendo com que os níveis de confiança sejam, respectivamente, 99,9%, 99,5%, 99%, 98% ou 95%. Caso seja usado o *p-valor* 5% como "ponto de corte" e a área abaixo da função densidade de probabilidade da distribuição *t* de Student seja menor do que 5% pode-se afirmar que a hipótese nula é rejeitada com nível de confiança de 95%. Note que não rejeitar a hipótese nula não é a mesma coisa que afirmar que a hipótese alternativa é válida com o mesmo nível de confiança. Isso seria uma interpretação incorreta do teste(WITTE *et al.*, 2005).

Na região plástica, há presença de deformações permanentes no corpo-de-prova. Para materiais de alta capacidade de deformação, o diagrama tensão-deformação apresenta variações relativamente pequenas na tensão, acompanhadas de grandes variações na deformação. Nessa região, pode-se determinar uma série de características do material ensaiado, como (GARCIA *et al.*, 2000):

- ✓ σ_u: limite de resistência à tração – tensão correspondente ao ponto de máxima carga atingida durante o ensaio, igual à carga máxima dividida pela área inicial do corpo-de-prova;
- ✓ σ_f: limite de ruptura – última tensão suportada pelo material antes da fratura; e,
- ✓ ε_f: deformação na ruptura – é o quociente entre o alongamento (diferença entre os comprimentos final e inicial do corpo-de-prova, $\Delta L = L_f - L_i$) e o comprimento inicial (L_i).

Após o teste da normalidade (Shapiro-Wilk, cujo valor de p foi p = 0,934) e o teste da igualdade de variâncias (p = 0,305), o teste *t* foi aplicado com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16 para avaliar os dados experimentais obtidos para o limite de resistência à tração, σ_u, das amostras de PEAD comercial e reciclado. As diferenças encontradas entre os valores médios de $\sigma_u$das amostras de PEADforam 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 95% (*t* = - 2,403 com 8 graus de liberdade, p = 0,0430 para um teste bicaudal).

Após o ponto de máxima carga, tem início a fase de ruptura, caracterizada por uma rápida redução local da seção de fratura (fenômeno de estricção). O alongamento e a estricção são medidas da ductilidade (plasticidade) do material (GARCIA *et al.*, 2000).

A tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura. É quantificada pelo módulo de tenacidade (**U_t**), que é a energia absorvida por unidade de volume, desde o início do ensaio de tração até a fratura. Uma maneira de avaliar a tenacidade consiste em considerar a área total sob a curva tensão-deformação (GARCIA *et al.*, 2000).

Os dados experimentais obtidos para o limite de resistência de ruptura, σ_f,a deformação na ruptura, ε_f, e módulo de tenacidade, $\mathbf{U_t}$, passaram no teste da normalidade (Shapiro-Wilk, cujos valores de p foram 0,729, 0,992 e 0,958, respectivamente). No entanto, os dados foram falhos quanto ao teste da igualdade de variâncias ($p < 0{,}050$, em todos os casos).

Assim, o teste *t* não pode ser aplicado. Em seu lugar, para a análise de dadoscom auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, o teste de Mann-Whitney[8] foi usado. As diferenças encontradas entre os valores médios de σ_f,ε_fe$\mathbf{U_t}$ nas amostras de PEADnão 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 95% (dados para σ_f: U = 4,000, T = 19,000, p = 0,095; dados para ε_f: U = 7,000, T = 22,000, p = 0,310; e, dados para $\mathbf{U_t}$: U = 7,000, T = 22,000, p = 0,310).

Os dados experimentais, em conjunto com a análise estatística, permitiram concluir que os comportamentos mecânicos em tração das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado são bastante similares, sobretudo quanto ao escoamento (σ_e), ao processo de ruptura (σ_f, ε_f) e ao módulo de tenacidade ($\mathbf{U_t}$). Há apenas um desempenho ligeiramente superior da amostra comercial quanto ao módulo de elasticidade (**E**)e ao limite de resistência à tração (σ_u), os quais foram 4% e 2% superiores ao do PEAD reciclado, respectivamente.

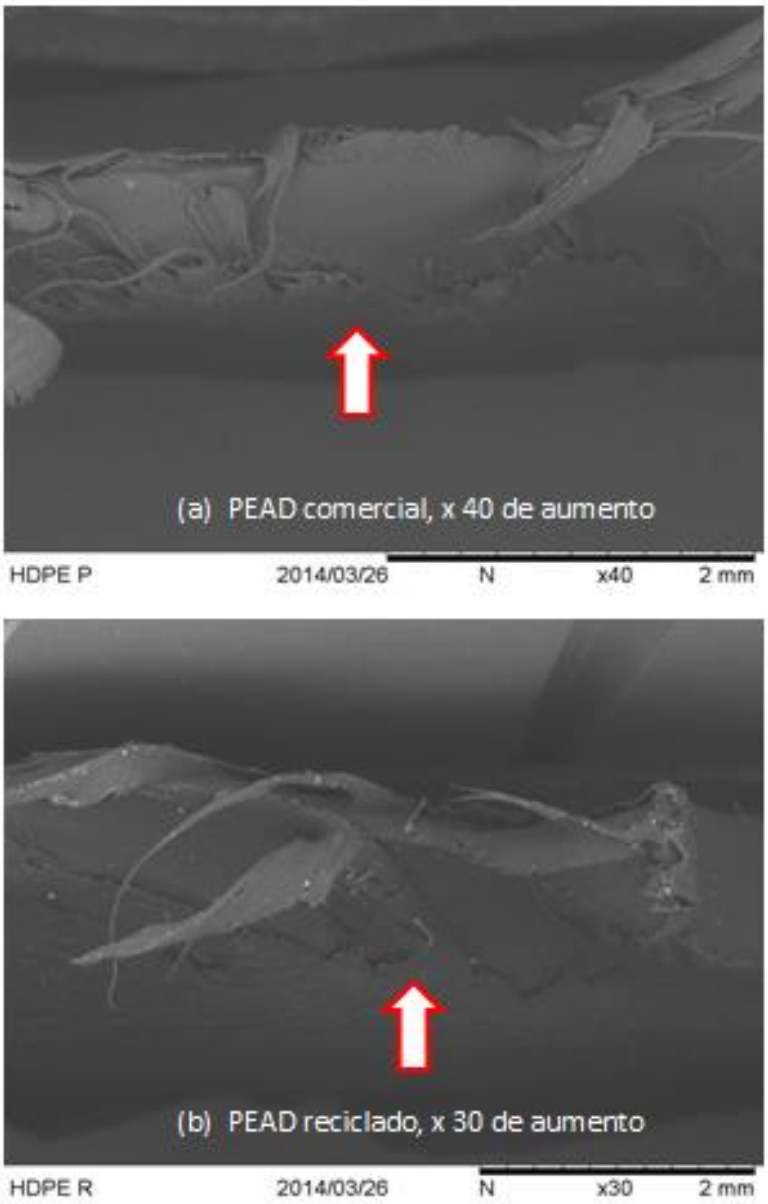
Em trabalho de SILVA Jr. (2010), o polietileno de alta densidade após ser submetido a quatorze ciclos de extrusão consecutivos ainda apresentou considerável estabilidade em relação às propriedades mecânicas em termos de resistência à tração. A cisão das cadeias poliméricas pela ação conjunta do calor e do cisalhamento não implicou em uma degradação expressiva do material. Em investigação de LONTRA (2011) sobre a reciclagem de polietileno de alta densidade a partir de sacolas plásticas, similar desempenho mecânico em tração também foi encontrado entre amostras de PEAD reciclado e PEAD comercial.

---

[8]Em estatística **o teste U de Mann-Whitney** (também chamado de Mann-Whitney-Wilcoxon, teste de Wilcoxon *rank sum* ou o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney) é um teste não paramétrico aplicado para duas amostras independentes. É de fato a versão da rotina de teste não paramétrico de *t* de Student. Ele foi inicialmente proposto em 1945 por Frank Wilcoxon com os mesmos tamanhos de amostra e estendido para tamanhos de amostras arbitrárias e de outras maneiras por Henry B. Mann e D. R. Whitney em 1947 (WITTE *et al.*, 2005).

Na Figura 12 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração.

Figura 12 - Fotomicrografias da superfície de fratura do corpo de prova de resistência à tração das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado



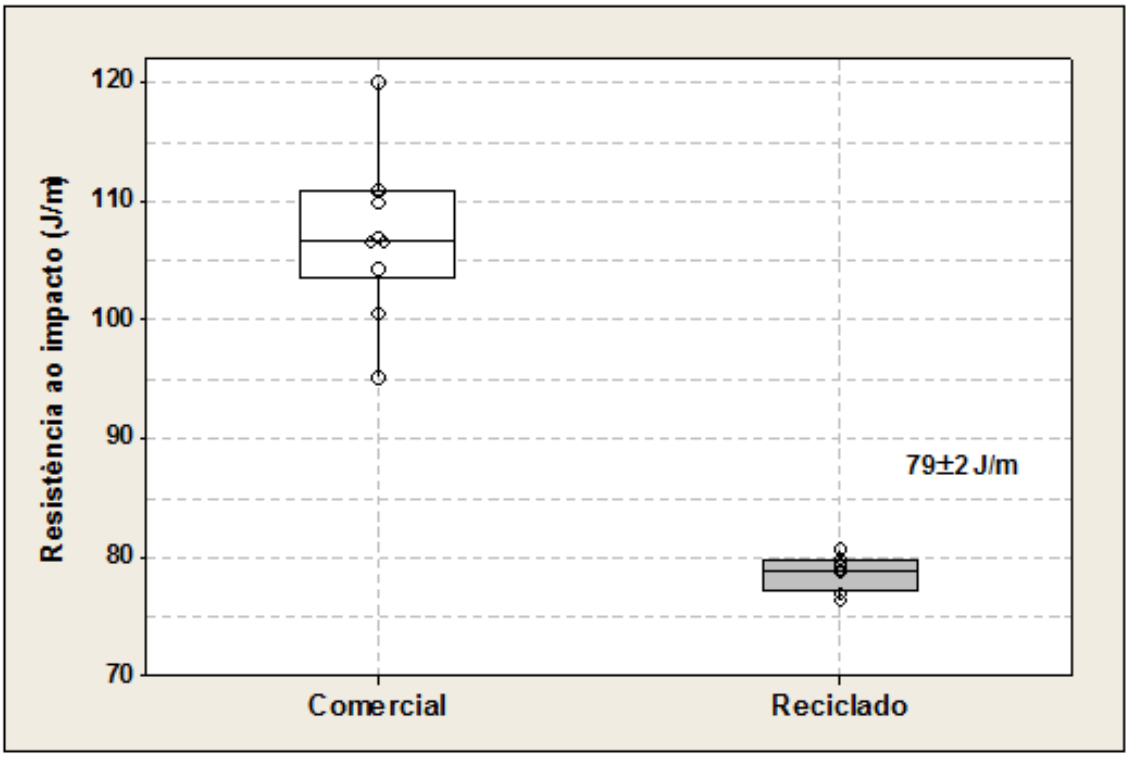
Legenda: A direção de propagação da fratura é indicada pela seta.
Fonte: O autor, 2015.

Pode ser observado que tanto na amostra de PEAD comercial quanto na amostra do PEAD reciclado há aspectos visuais similares. Em ambas, as fraturas

apresentam fibrilas resultantes do escoamento a frio do material, ou seja, há uma estricção do corpo de prova em função da deformação plástica a uma tensão quase constante, onde cadeias poliméricas são obrigadas a se alinhar na direção da deformação, seguida por cristalização induzida, e fratura quando o alinhamento é concluído. Os dados do ensaio mecânico e a análise estatística dos mesmos corroboram com o observado através da microscopia eletrônica – similaridade dos processos de escoamento e ruptura.

Na Figura 13 são apresentados os resultados experimentais obtidos para o ensaio de resistência ao impacto Izod das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado.

Figura 13 – Gráfico de resistência ao impacto das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado



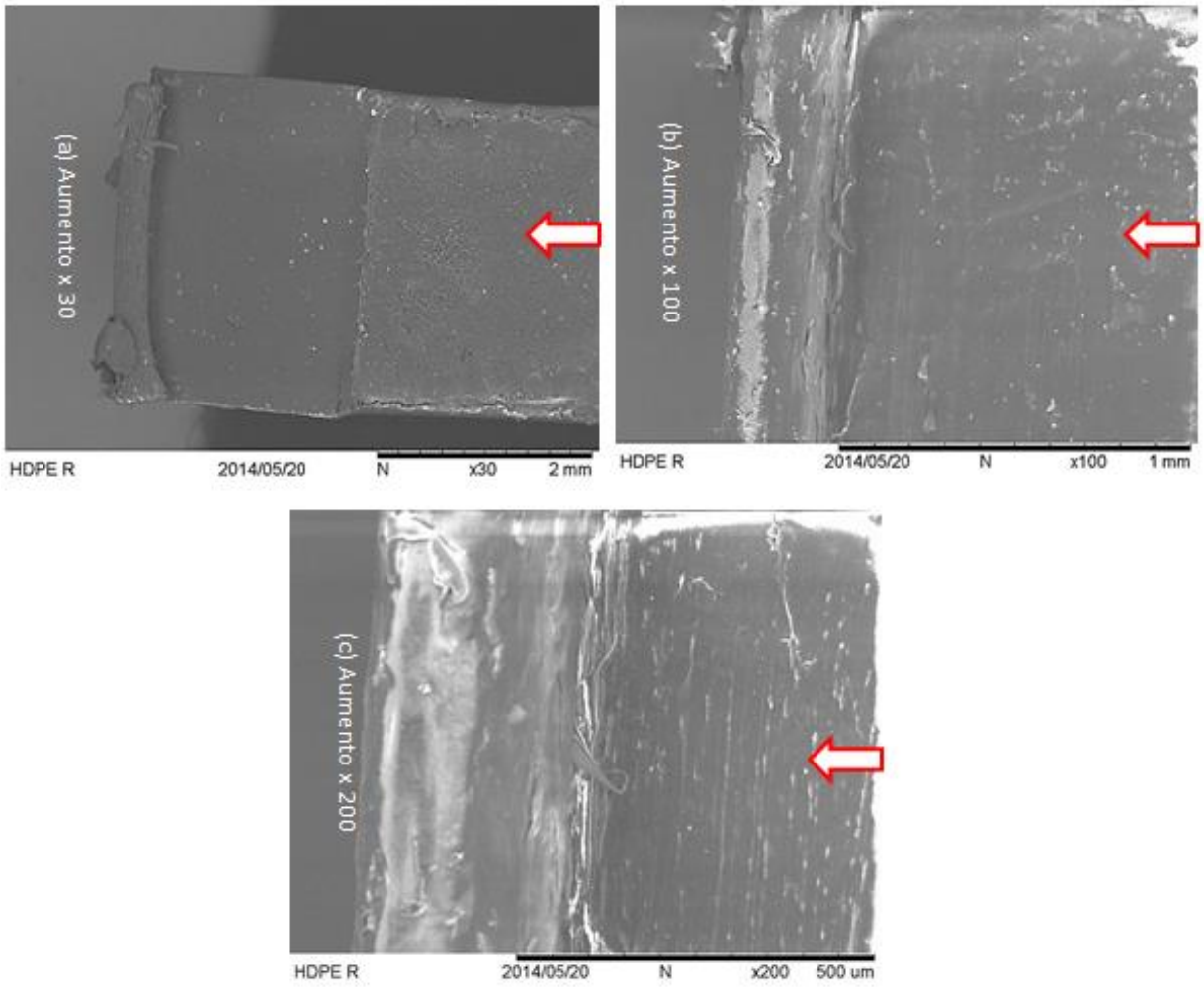
Fonte: O autor, 2015.

Os dados experimentais obtidos para a resistência ao impacto Izod foram falhos no teste da normalidade (Shapiro-Wilk, $p < 0{,}050$). Assim, o teste *t* não pode ser aplicado. Em seu lugar, para a análise de dados com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, o teste de Mann-Whitney foi usado. As

diferenças encontradas entre os valores médios da propriedade nas 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 95% (dados: U = 0,000, T = 36,000, e $p \leq 0,001$).

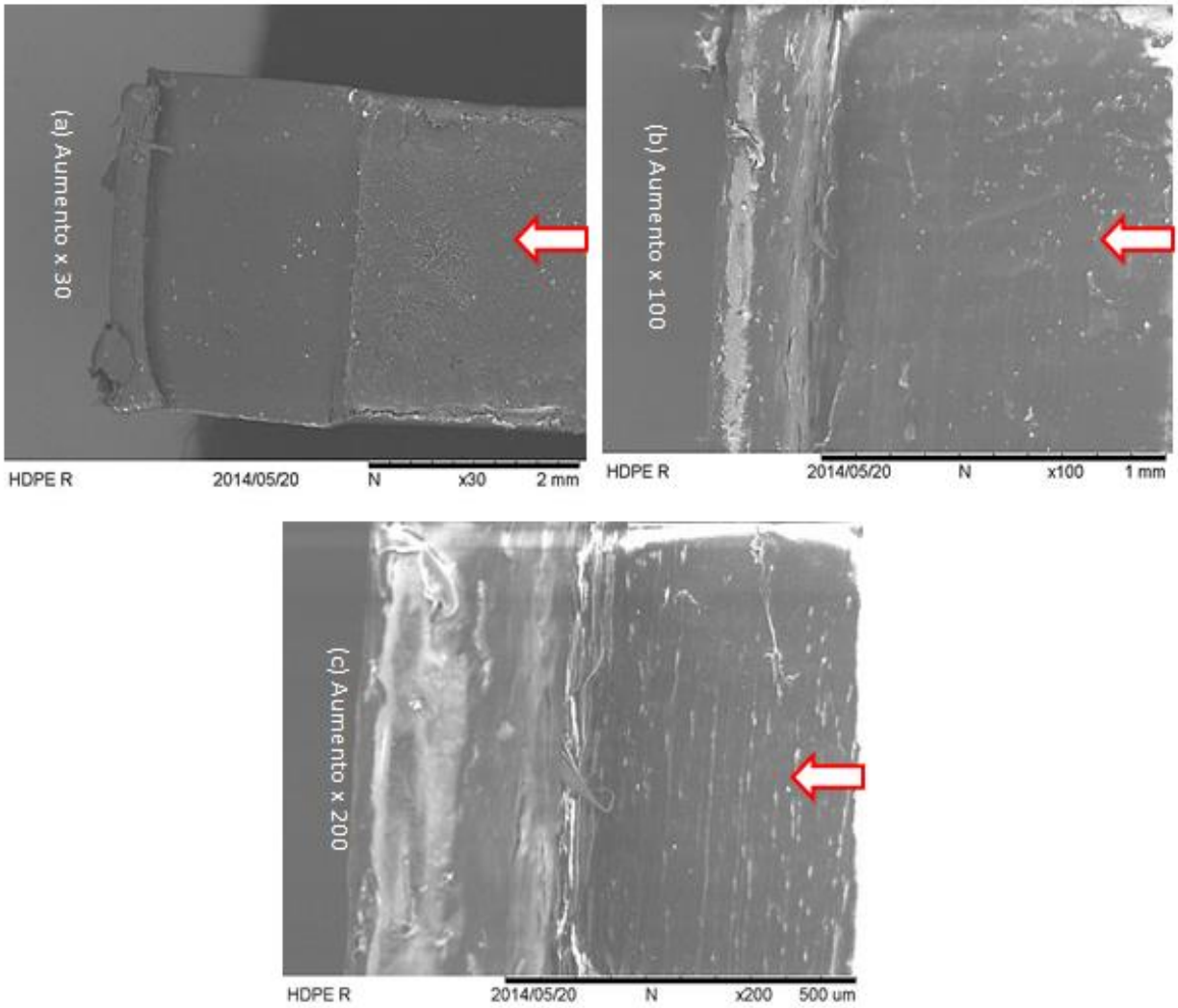
As Figuras 14 e 15 apresentam as fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova das amostras de PEAD comercial e reciclado, respectivamente.

Figura 14 - Fotomicrografias da superfície de fratura do corpo de prova de resistência ao impacto da amostra de PEAD comercial



Legenda: (a) - Aumento x 30; (b) - Aumento x 100; (c) - Aumento x 200. A direção de propagação da fratura é indicada pela seta.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 15 - Fotomicrografias da superfície de fratura do corpo de prova de resistência ao impacto da amostra de PEAD reciclado



Legenda: (a) - Aumento x 30; (b) - Aumento x 100; (c) - Aumento x 200. A direção de propagação da fratura é indicada pela seta.
Fonte: O autor, 2015.

Dentre as diversas variáveis que influenciam o ensaio de impacto pode-se citar (CANDIAN, 2007):

- ✓ Condições de processamento – degradação causada por temperaturas elevadas; formação de linhas de solda; entre outras; e,
- ✓ Grau de cristalinidade – o aumento do grau de cristalinidade diminui a resistência ao impacto, podendo ocorrer fratura frágil.

O PEAD reciclado é resultante do processamento por extrusão e injeção de uma mistura de resíduos - embalagens pós-consumo de colorações branca (carga de TiO_2), marfim (carga de $CaCO_3$) e incolores. A heterogeneidade da composição do reciclado, a mistura de polietilenos contendo teores não conhecidos de cargas minerais diferentes e as eventuais condições de processamento podem ter gerado um material final com desempenho mecânico, aproximadamente, 36% inferior ao PEAD comercial.

As fotomicrografias da Figura 14 revelam que o corpo-de-prova da amostra de PEAD comercial apresenta microfibrilas que foram formadas durante a propagação da trinca imposta pelo entalhe. Isso pode ter concedido uma maior resistência ao impacto para a amostra em função de uma fratura mais dúctil. Por outro lado, nas fotomicrografias da Figura 15, o corpo-de-prova da amostra de PEAD reciclado apresenta uma fratura mais frágil com menor geração de microfibrilas, o que pode ter ocasionado uma propagação mais rápida da trinca e, consequentemente, uma menor resistência ao impacto.

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

Na Tabela 5 são apresentados, resumidamente, os valores encontrados, a partir dos termogramas, para diferentes parâmetros das amostras de PEAD.

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

i) Há uma contínua redução nos valores encontrados para: 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 (HUANGet 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 5 - 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
Comercial	116,5	130,4	184,0	170,1	58,1	5
	114,5	130,6	183,1	167,4	57,1	10
	113,7	131,9	181,3	157,1	53,6	15
Reciclado	113,4	132,1	142,3	140,9	48,1	5
	109,1	141,1	135,7	134,2	45,8	10
	105,9	148,7	136,3	105,8	36,1	15

[1]Calculado de acordo com: $\%\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$, onde $\Delta H_m°$ p/PEAD 100% cristalino = 293 J/g

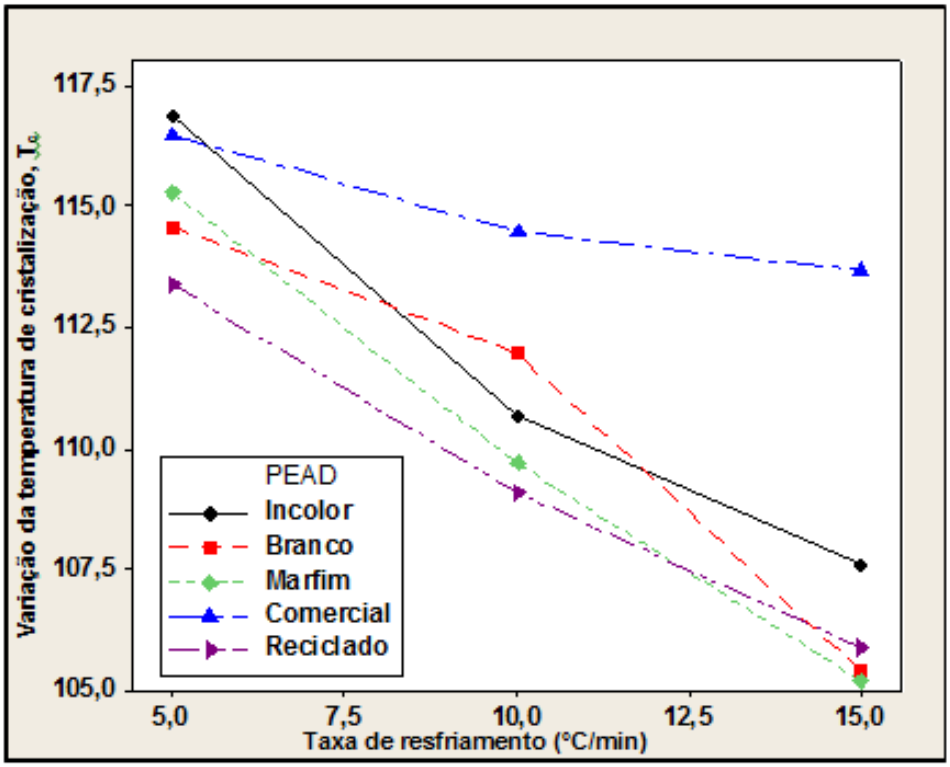
Legenda: (**1**) **-** Calculado de acordo com: $\%\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$, onde $\Delta H_m°$ p/PEAD 100% cristalino = 293 J/g.

Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 16 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 grandediferença na variação dos valores de **T_c**da amostra comercial (resina virgemHD7600U) e do restante dasamostras de PEAD pós-consumo (incolor, branco e marfim) e reciclada, sobretudo emtaxas de resfriamento maiores. A maior diferença verificada, **ΔT_c**, foi de 8,5°C, alcançada em taxa de 15 °C/min de resfriamento entre as amostras PEAD comerciale PEAD marfim.

Figura 16 – Variação da temperatura de cristalização, **T_c**, das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento



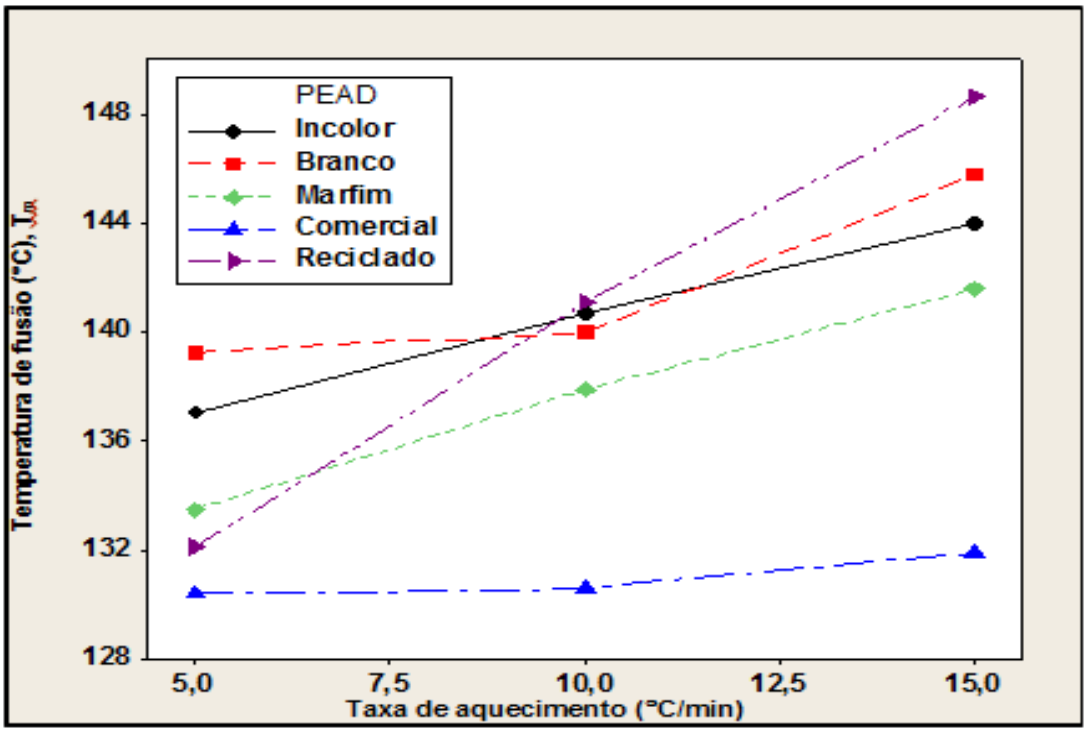
Fonte: O autor, 2015.

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 distintas no desenvolvimento do processo de cristalização. Talvez a presença de aditivos comerciais

e/oucargasparticuladas – $CaCO_3$ para o PEAD marfim e TiO_2 para o PEAD branco – possa ter contribuído como agentes nucleantes[9] efetivos. Além disso, as variáveisenvolvidas no processo de reciclagem do PEAD pós-consumo (número de ciclos de reprocessamento, grau de degradabilidade do material, tipo de resina, entre outros) são fatores de importância quando se avalia a variação de T_c entre as amostras e o PEAD HD7600U.

Na Figura 17 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.Novamente, verifica-se uma grande diferenciação entre as amostras com relação à **T_m**. Enquanto a amostra comercial de PEAD é pouco éafetada pela variação da taxa de aquecimento, as demais amostras demonstram uma variação crescente e praticamante linear entre a **T_m**e a taxa de aquecimento.

Figura 17 – Variação da temperatura de fusão, **T_m**, das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento



Fonte: O autor, 2015.

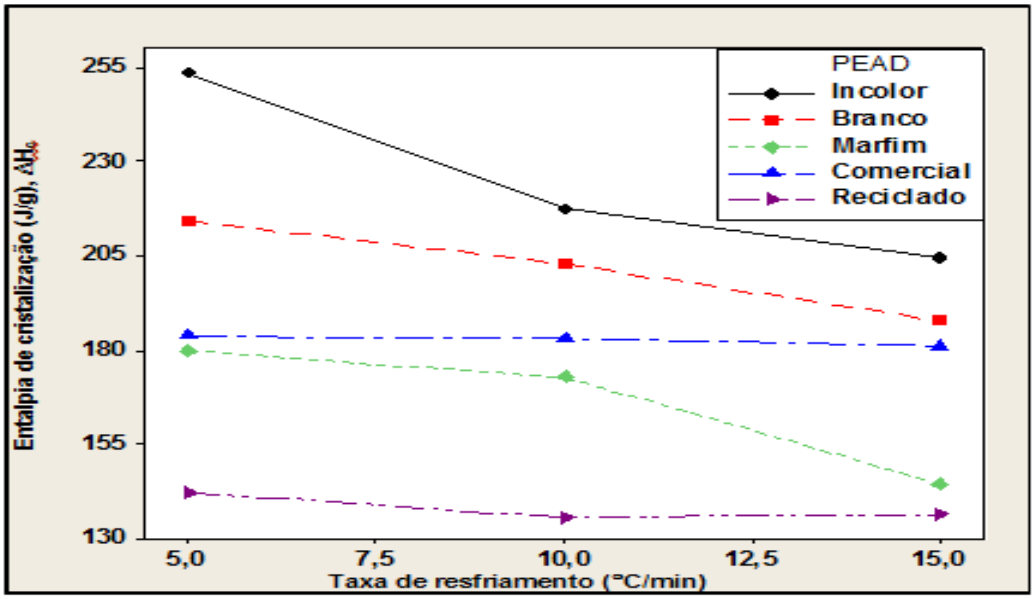
[9]Os agentes nucleantes são usados em polímeros para aumentar a taxa de cristalização. Esses agentes são adicionados em polímeros parcialmente cristalinos para modificar a temperatura de cristalização, o tamanho dos esferulitos, a densidade, o impacto e as propriedades elásticas. Essa contaminação intencional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

A $\mathbf{T_m}$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 $\mathbf{T_m}$, assim todo e qualquer fator que leve a um aumento das forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia aumentará o valor da $\mathbf{T_m}$. 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). Logo, as heterogeneidades das amostras de PEAD investigadas sãonitidamente refletidas nos valores experimentais encontrados.

A Figura 18 apresenta os valores para a entalpia de cristalização ($\Delta\mathbf{H_c}$) das amostras de PEAD nas diferentes taxas de resfriamento usadas na presente Dissertação.

Figura 18 – Variação da entalpia de cristalização ($\Delta\mathbf{H_c}$) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de resfriamento



Fonte: O autor, 2015.

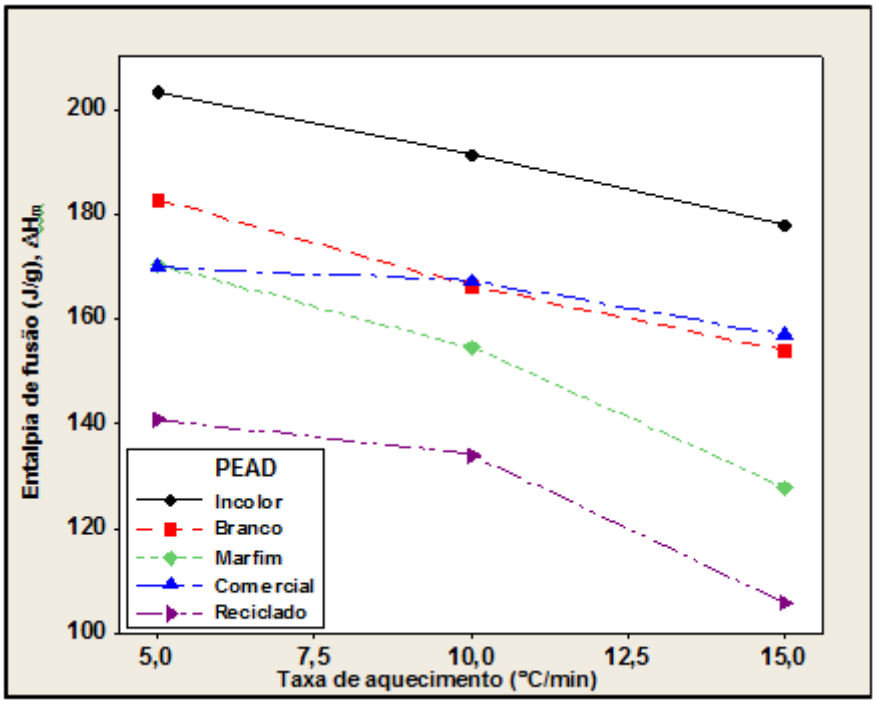
Pode ser observado que a amostra de PEAD incolor apresenta os maiores valores de ΔH_c em comparação com as demais amostras. Em contrapartida, o PEAD reciclado (mistura dos resíduos pós-consumo) possui valores de ΔH_c substancialmente menores entre as demais amostras investigadas – valor 44% inferior em relação ao ΔH_c da amostra de PEAD incolor quando submetido a uma 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 aditivos e/ou cargas e as características inerentes de cada amostra (massa molar, distribuição de massa molar, ciclos de reprocessamento, entre outras variáveis) tornam a cristalização mais fácil ou não do ponto de vista energético, particularmente nas amostras incolor e reciclada.

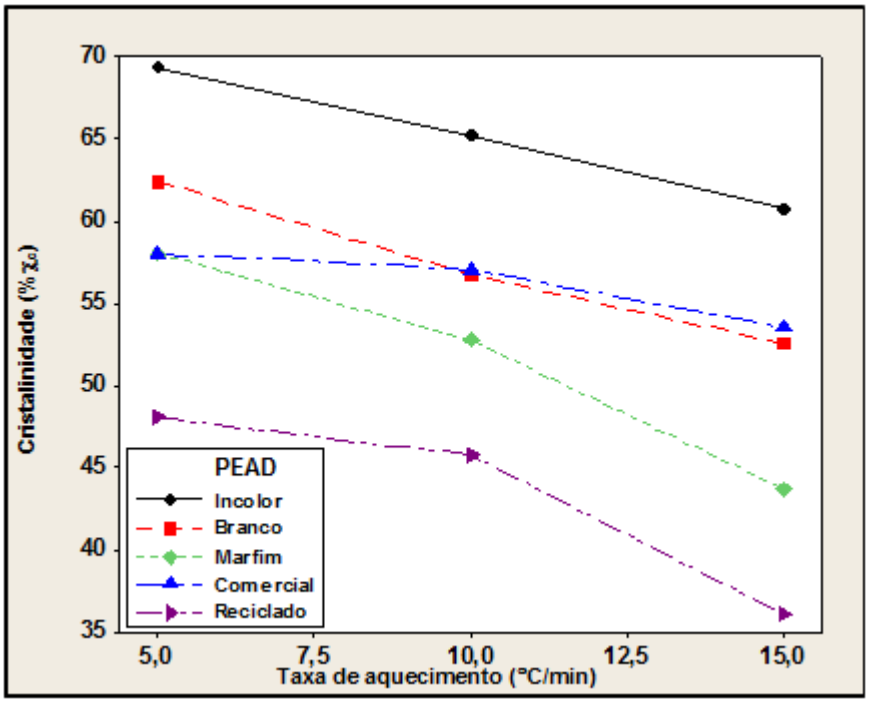
As Figuras 19 e 20 apresentam os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalinidade ($\%\chi_c$), respectivamente, para as diferentes amostras de PEAD em relação às taxas de aquecimento usadas

Figura 19 – Variação da entalpia de fusão (ΔH_m) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento



Fonte: O autor, 2015.

Figura 20 – Variação da cristalinidade ($\%\chi_c$) das diferentes amostras de PEAD com a taxa de aquecimento



Fonte: O autor, 2015.

O PEAD incolor apresenta os maiores valores de ΔH_m e $\%\chi_c$. Por outro lado, a amostra de PEAD reciclado demonstra os menores valores para os parâmetros citados.O PEAD comercial exibecomportamento singular, com pouca variação com o aumento da taxa de aquecimento.

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, ea 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 19 e 20.

Uma vez que, com exceção da amostra de PEAD branco, os valores de MFI das diferentes amostras não revelam do ponto de vista estatístico diferenças relevantes, em um nível de confiança de 99%, 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 aditivos e/oucargas 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.

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

3.4.1 Análise preliminar – dados dos termogramas das amostras de PEAD

Nos Anexos II e III estão representadas as curvas obtidas para as diferentes amostras de PEAD a partir da interpretação dos termogramas. No Anexo II são

apresentadas as curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus a temperatura, ao passo que no Anexo III 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 sigmoidal[10]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 Anexos II e III é que em algumas amostras, como por exemplo, as amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado há uma maior tendência à cristalização secundária – perda mais expressiva da linearidade na porção final da curva sigmoidal.

Do ponto de vista quantitativo, o parâmetro mais importante que as curvas dos Anexos II e III, sobretudo as de cristalinidade relativa versus tempo, podem fornecer é o tempo de meia-vida de cristalização ($\mathbf{t_{½}}$), ou seja, o tempo necessário para que a amostra atinja 50% de grau de cristalinidade relativa. O $\mathbf{t_{½}}$ indica diretamente a taxa do processo de cristalização podendo também ser expresso como $\mathbf{1/t_{½}}$. Se $\mathbf{t_{½}}$ é pequeno ou $\mathbf{1/t_{½}}$ é elevado, então, a cristalização é rápida (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Na Tabela 6 são apresentados os valores de $\mathbf{t_{½}}$e $\mathbf{1/t_{½}}$para as diferentes amostras de PEAD.

[10]A 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).

Tabela 6 - Parâmetros $t_{½}$ e $1/t_{½}$ das amostras de PEAD

Amostra	Parâmetros		Taxa de resfriamento (°C/min)
	$t_{½}$ (min)	$1 / t_{½}$ (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
Comercial	17,08	0,59	5
	9,56	1,05	10
	6,84	1,46	15
Reciclado	17,04	0,59	5
	9,78	1,02	10
	7,26	1,38	15

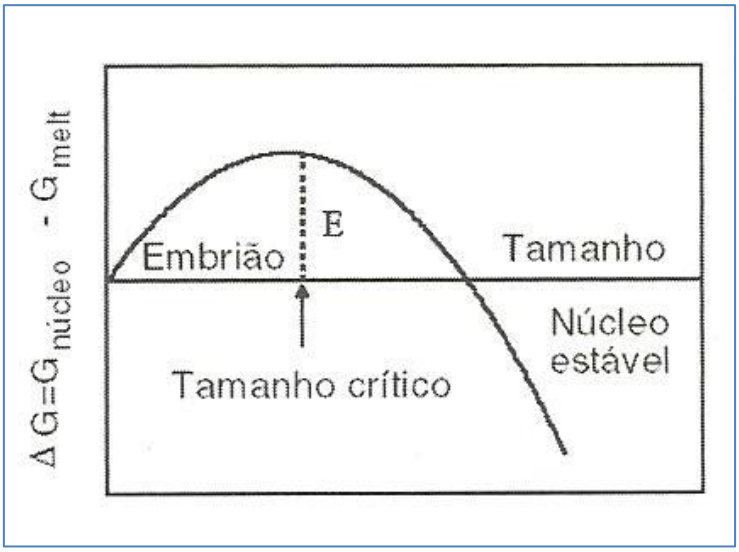
Fonte: O autor, 2015.

Os dados experimentais da Tabela 6 demonstram que os valores de $t_{½}$ 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 $t_{½}$** segue a coerência esperada. Além disso, a Tabela 6 também permite observar que as amostras de PEAD incolor e branco são as que apresentam os maiores valores de $t_{½}$ em todas as taxas de resfriamento investigadas.

O que força a cristalização 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 21). Quando se atinge a energia livre máxima o núcleo está

consolidado, não sendo mais facilmente destruído pelo movimento térmico (RABELLO, 2000).

Figura 21 – Mudanças de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização



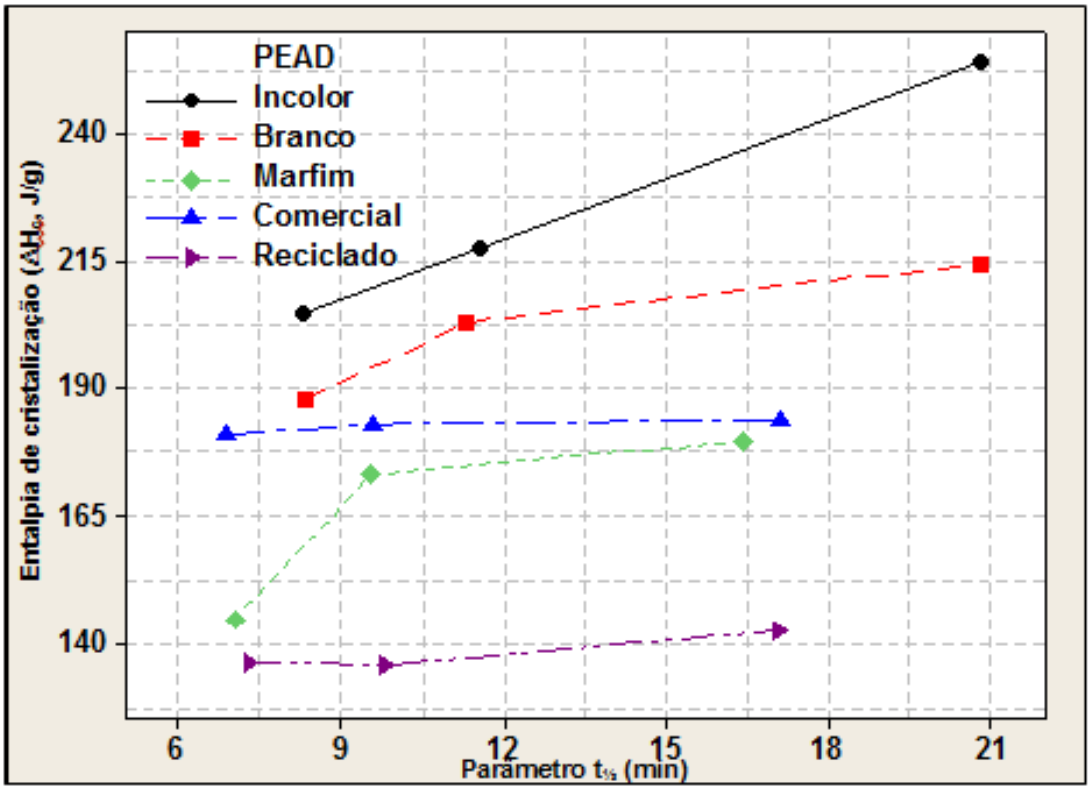
Fonte: RABELLO, 2000.

É possível que os aditivos convencionais e/ou cargas, particularmente $CaCO_3$ no caso do PEAD marfim, além de aspectos ligados ao reprocessamento e ao tipo de resinapossam ter atuado com algum efeito nucleante. Assim, com a presença de um maior número de centros de nucleação, os segmentos das cadeias poliméricas do PEAD marfim, do PEAD reciclado (misturas dos resíduos pós-consumo) e do PEAD comercial poderiam organizar-se em cristalitos e, posteriormente, permitir o crescimento de esferulitos mais rápido reduzindo o $\mathbf{t_{½}}$ conforme descrito por Durmus e Yalçinyuva na investigação do polipropileno isotático contendo aditivos comerciais (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

Se as amostras de PEAD marfim, reciclado e comercial cristalizam mais rápido ($\mathbf{t_{½}}$ pequenos), então, também devem exigir um menor dispêndio de energia para o processo global de cristalização. Na Figura 22 são apresentados os valores de entalpia de cristalização ($\mathbf{\Delta H_c}$) versus o tempo de meia-vida de cristalização ($\mathbf{t_{1/2}}$). O gráfico corrobora com a hipótese levantada, embora as amostras de PEAD

comercial e PEAD reciclado exijam maior investigação para o seu comportamento singular – pequena variação de ΔH_c com a diminuição de $t_{1/2}$.

Figura 22 – Variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) das diferentes amostras de PEAD com a tempo de meia-vida de cristalização ($t_{½}$)



Fonte: O autor, 2015.

3.4.2 Análise da cinética de cristalização – aplicação dos modelos não isotérmicos

3.4.2.1 Modelos não isotérmicos

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 1 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$\chi_t = \frac{\int_{T_o}^{T}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)dT}{\int_{T_o}^{T_\infty}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)dT} \quad (1)$$

onde $\mathbf{T_o}$ e $\mathbf{T_\infty}$ representam as temperaturas de início e término da exoterma de cristalização, respectivamente. A forma geral da equação de Avrami é definida na Equação 2 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$1 - \chi_t = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

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 um 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).

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 3.

$$\chi_t = 1 - \exp\left(\frac{-K^*(T)}{\phi^m}\right) \quad (3)$$

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 3 for utilizada, uma relação linear é obtida (Equação 4) e as constantes cinéticas podem, então, serem calculadas.

$$\ln\left[-\ln\left(1 - \chi_t\right)\right] = \ln K^*(T) - m.\ln\phi \quad (4)$$

Uma regressão linear aplicada ao gráfico **ln[-ln(1-χ_t)]** versus **ln ϕ**,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 5.

$$\ln K^*(T) - m.\ln\phi = \ln K(T) + n.\ln t \quad (5)$$

A Equação 5 pode ser reescrita conforme a Equação 6:

$$\ln\phi = \ln F(T) - b.\ \ln t \quad (6)$$

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).

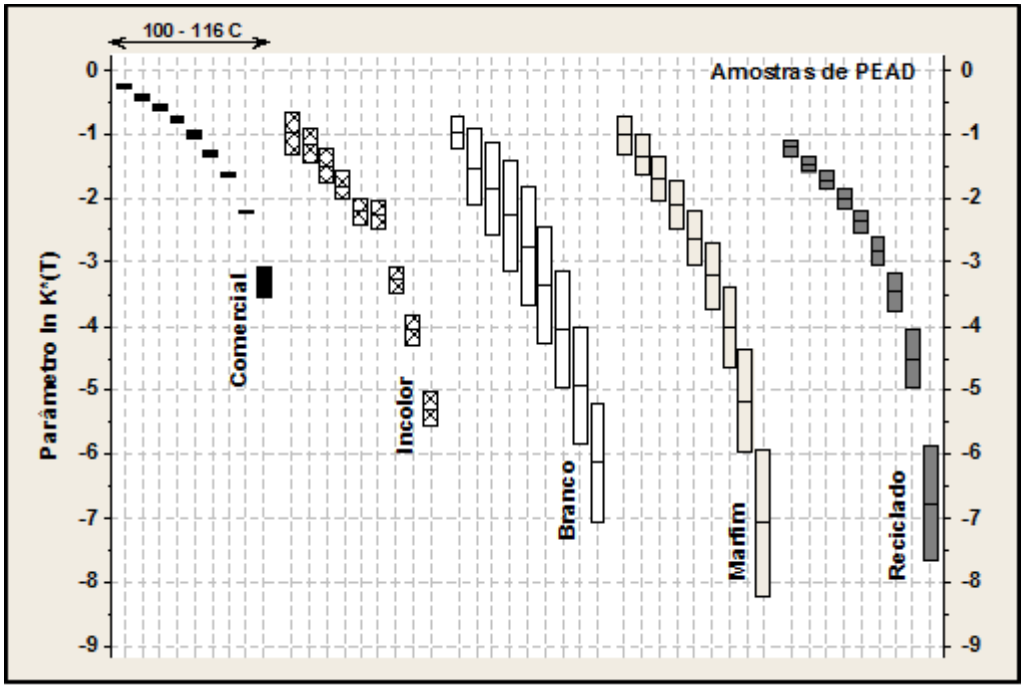
De acordo com o modelo de Liu, o gráfico de **ln ϕ** versus **ln t** gera uma série de retas para cada valor escolhido de cristalinidade relativa. Os parâmetros

cinéticos, **F(t)** e **b**, podem, então, ser determinados pelos coeficientes lineares e angulares dessas retas, respectivamente (LIU et al., 1998).

3.4.2.2 Resultados experimentais da cinética de cristalização não isotérmica das amostras de PEAD

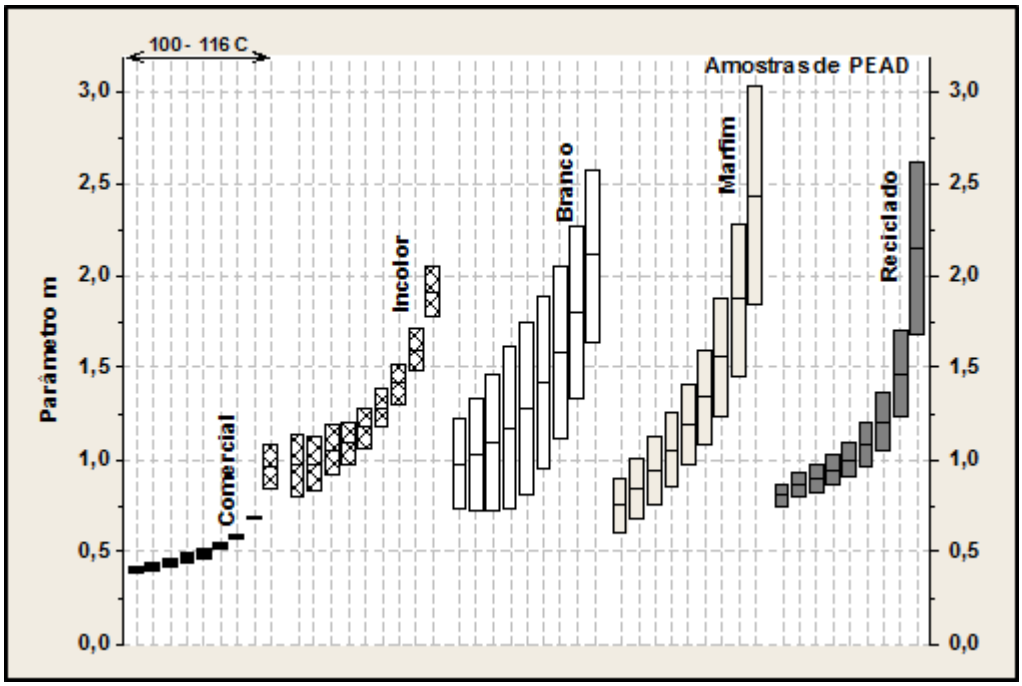
No Anexo IV as curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa (OZAWA, 1971; DI LORENZO e SILVESTRE, 1999) à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD são apresentadas. Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os valores de **ln K*(T)** e **m** obtidos por regressão linear para a faixa de temperatura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

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



Fonte: O autor, 2015.

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



Fonte: O autor, 2015.

Como pode ser verificado no Anexo IV, as curvas obtidas pelo modelo de Ozawa não exibem a linearidade proposta, sobretudo para as amostras de PEAD branco e marfim. 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 variação dos parâmetros nas Figuras 22 e 23).

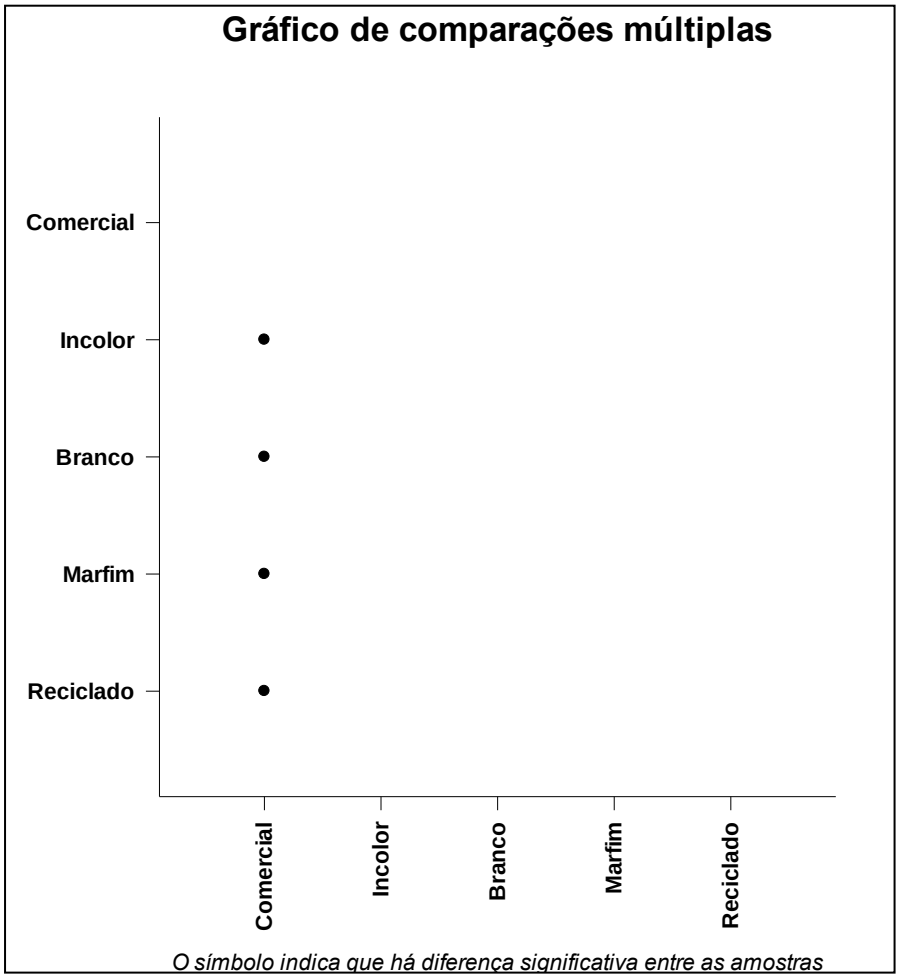
Algumas razões para a imprecisão do modelo são citadas em estudo de LIU et. al. (2010): a cristalização secundária nas amostras; a dependência da espessura das lamelas cristalinas com a temperatura de cristalização; e, a natureza quase isotérmica proposta pelo método.

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

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* = 38,444 com 4 graus de liberdade, p ≤ 0,001).Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls)[11] foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 25.

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



Fonte: O autor, 2015.

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,

[11]Testes *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).

2009). Através da aplicação do teste *post hoc* SNK, observa-se que a amostra comercial HD7600U é a única que diferede todas as demais amostras de PEAD quanto ao processo de cristalização (nucleação e crescimento dos cristais).

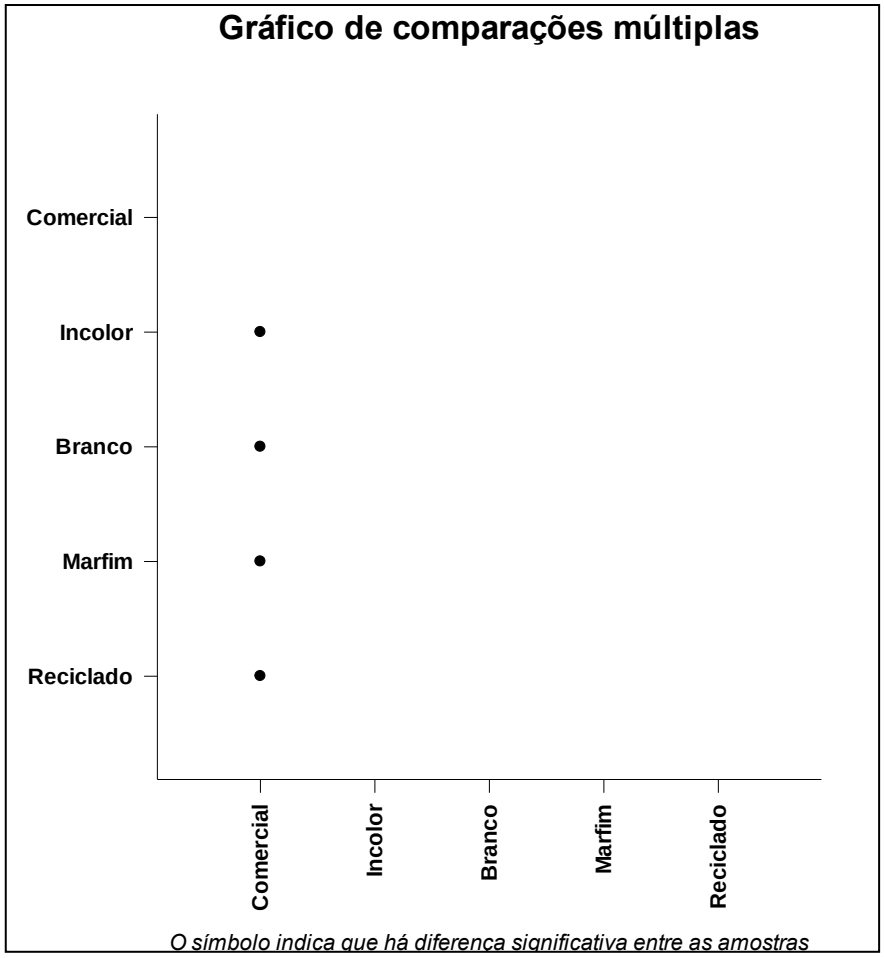
Além dos diferentes tipos de resinas de PEAD disponíveis no mercado para o processamento por injeção/sopro, as embalagens utilizadas neste estudo podem conter teores variados de aditivos e/ou cargas. Assim, atribuir causas específicas às diferenças encontradas no parâmetro **m** do modelo de Ozawa torna-se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

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 isostático) determinaram que esses tipos de aditivos não causam aumento na taxa global de cristalização do PP. Assim,é possível inferir que os principais efeitos que ocasionaram as diferençasnos valores de **m** entre o PEAD comercial e as demais amostras possam ser derivados da presença de cargas nos resíduos de PEAD (TiO_2 ou $CaCO_3$) e/ou do histórico de reprocessamentos.

As diferenças encontradas entre os valores médios de **ln K*(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 = 17,702 com 4 graus de liberdade, p = 0,001).Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls) foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 26.

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). Através da aplicação do teste *post hoc* SNK, observa-se mais uma vez que a amostra comercial HD7600U é a única que diferede todas as demais amostras de PEAD.

Figura 26 –Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro **ln K*(T)** de Ozawa obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



Fonte: O autor, 2015.

Os resultados experimentais permitem concluir que:

- ✓ A amostra comercial de PEAD,embora seja menos cristalina que a amostra de PEAD incolor (Figura 20), demonstra um processo de nucleação e crescimento dos cristais mais homogêneoe simples do que o das demais amostras, uma vez que os valores do parâmetro **m** são menores (geometria menos complexa para os cristais);
- ✓ Há pequeno desvio na linearidade proposta pelo modelo de Ozawa (Figuras23 e 24) quando aplicado à amostra de PEAD comercial. Tanto o parâmetro **m** quanto o parâmetro **ln K*(T)** apresentam pequeno desvio-padrão nos valores experimentais encontrados;

- ✓ A amostra comercial de PEAD ainda exibe um processo de cristalização mais rápido, em termos dos resultados para **ln K*(T)**, do que as demais amostras avaliadas (Figura 23). Além disso, através da Figura 22, percebe-se que há pouca variação na exotermia do processo (ΔH_c) em função das taxas de resfriamento; e,
- ✓ As amostras de PEAD branco, marfim, incolor e reciclado são equivalentes do ponto de vista da análise estatística de resultados, em nível de confiança de 99%, quanto ao processo global de cristalização;

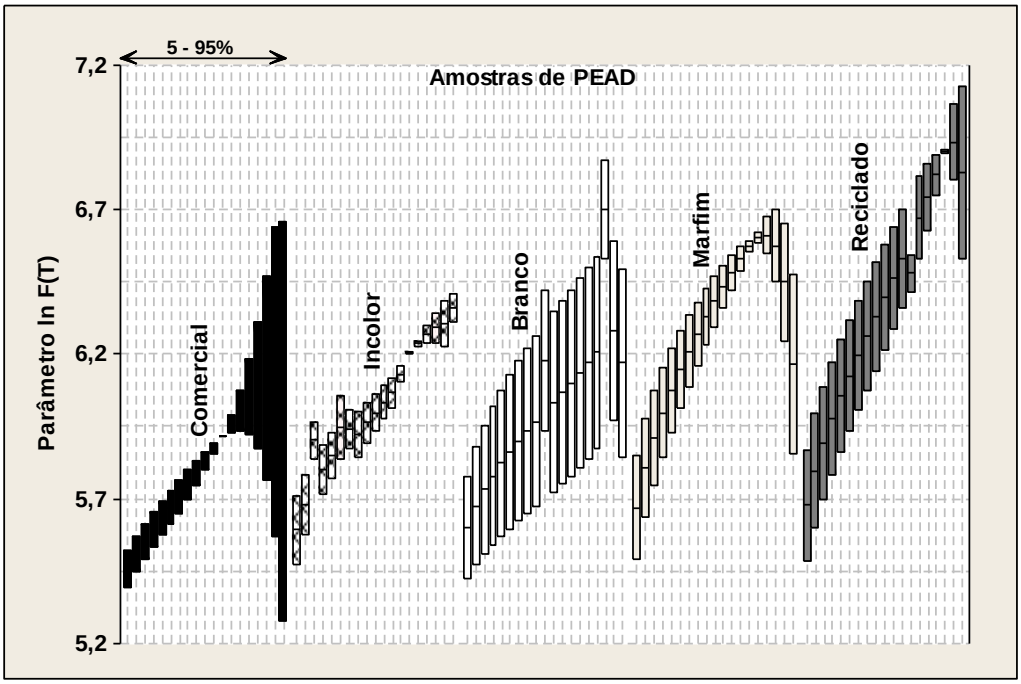
MANDELKERN et al. (1981) estudaram a morfologia de cristalização de polietilenos lineares e ramificados em condições controladas não isotérmicas. Eles provaram que várias formas morfológicas poderiam ser desenvolvidas a partir de mudanças sistemáticas na massa molar, quantidade de ramificações e temperatura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

Assim, os fatores apontados por MANDELKERN et al. (1981) associados à presença de cargas (TiO_2 para o PEAD branco e $CaCO_3$ para o PEAD marfim), além do histórico de reprocessamento anterior desconhecido dos resíduos de PEAD, podem ser capazes de explicar os resultados encontrados mediante o modelo de Ozawa.

O outro modelo cinético aplicado nesta investigação foi desenvolvido por LIU et al. (2010). As curvas geradas pela aplicação do modelo de Liu, usado na faixa de 5 a 95% de cristalinidade relativa, são apresentadas no Anexo V.

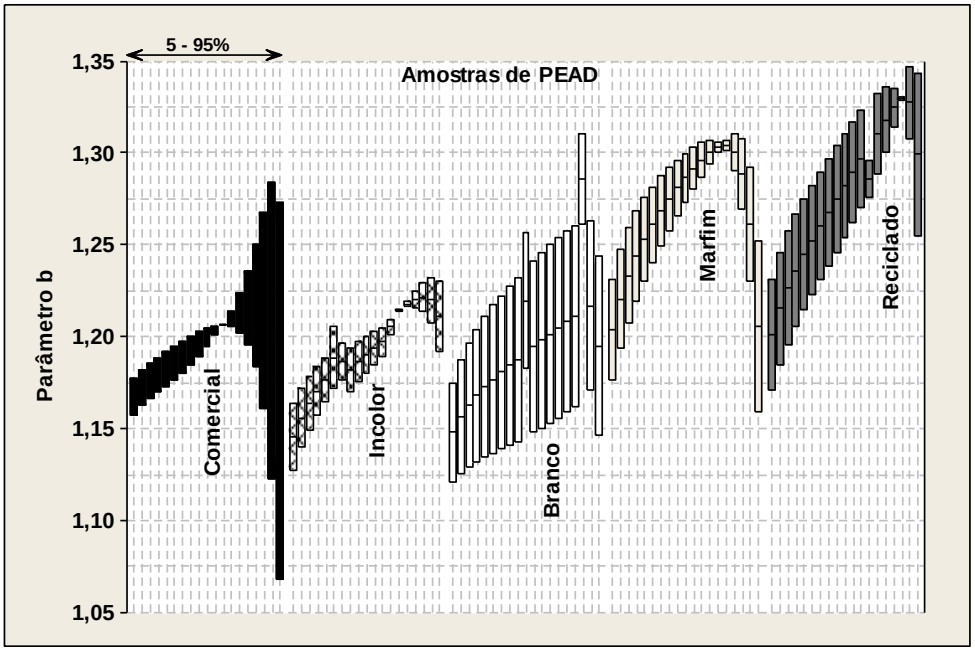
As Figuras 27 e 28, por sua vez, apresentam os parâmetros **F(T)** e **b** do modelo obtidos por regressão linear. A representação em gráfico de barras mais uma vez foi usada para dar uma ideia da variação nos valores dos parâmetros, de acordo com a maior ou menor adequação dos dados experimentais.

Figura 27 – Variação do parâmetro **lnF(T)**, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD



Fonte: O autor, 2015.

Figura 28 - Variação do parâmetro **b**, do modelo cinético de Liu, para as amostras de PEAD



Fonte: O autor, 2015.

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., 2010). Nas Figuras 27 e 28 percebe-se a dificuldade da adequação do modelo de Liu, sobretudo para as amostras de PEAD nos estágios finais de cristalização ($\chi_t \geq$ 80%) onde há considerável desvio-padrão nos valores experimentais encontrados. Entre as diversas causas possíveis já citadas, há de se considerar o mecanismo de cristalização secundária que não é considerado no desenvolvimento do modelo.

Com auxílio dos programas SigmaPlot™®12.3 e Minitab™®16, oteste *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 = 48,818 com 4 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.

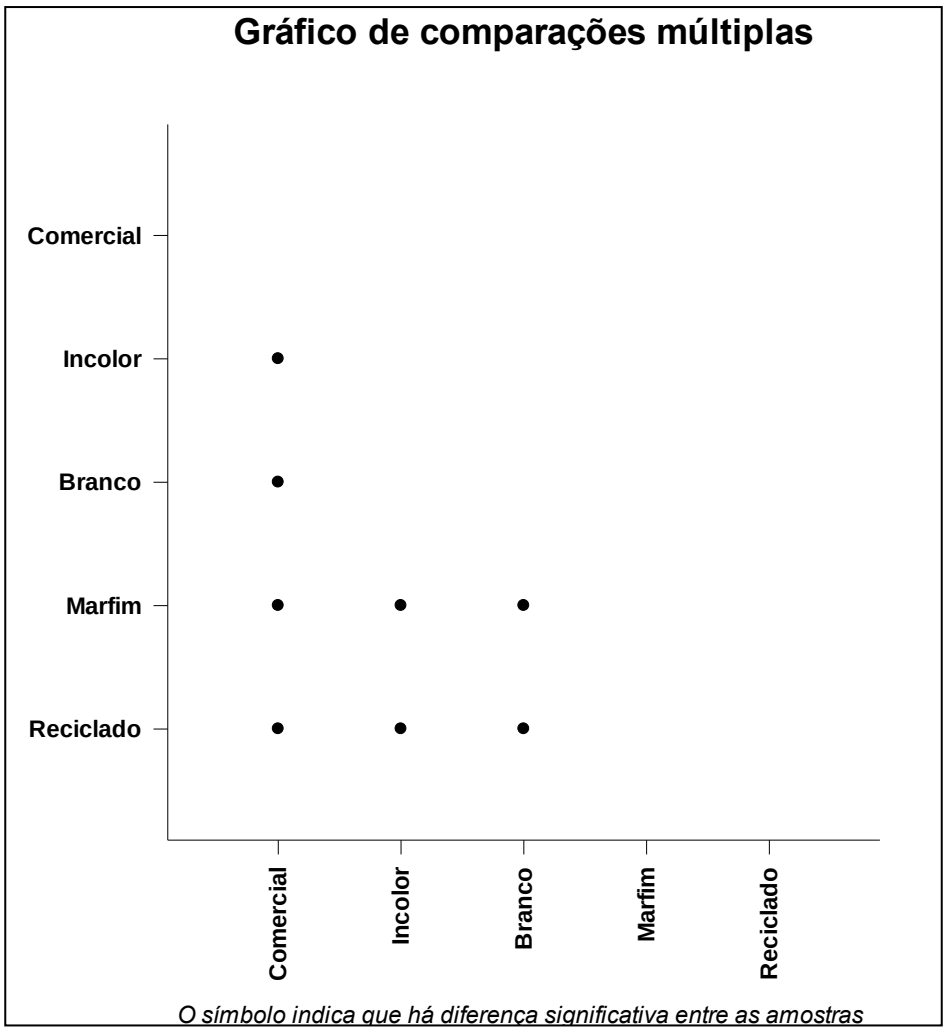
Para um determinado valor de cristalinidade relativa, χ_t, um elevado valor de **F(T)** significa que uma taxa de resfriamento alta é necessária para que χ_t seja alcançado na unidade de tempo, ou seja, há uma indicação da dificuldade do processo de cristalização ocorrer. Através da Figura 27 e da análise estatística representada na Figura 29, percebe-se que:

- ✓ A amostra de PEAD comercial novamente exibe um comportamento distinto de todas as demais amostras. Embora exista uma inadequação ao modelo de Liu para valores de $\chi_t \geq$ 80%, há um indício de um processo de cristalização mais homogêneo – como discutido no modelo de Ozawa e verificado na Figura 21 (ΔH_c *versus* $t_{1/2}$);
- ✓ Há uma equivalência entre as amostras de PEAD incolor e PEAD branco e as amostras de PEAD marfim e PEAD reciclado. Do ponto de vista estatístico, em nível de confiança de 99%, o parâmetro **ln F(t)**é similar entre os pares citados.A Figura 22 (ΔH_c *versus* $t_{1/2}$) corrobora com o observado - as amostras encontram-se em regiões

similares, o PEAD incolor e branco acima do PEAD comercial enquanto o PEAD marfim e reciclado estão abaixo; e,

- ✓ Como o parâmetro **F(T)** refere-se à velocidade de resfriamento do processo de cristalização, pode-se inferir que nos pares citados há dificuldades similares do processo de cristalização ocorrer.

Figura 29 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro **ln F(T)** de Liu, obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas

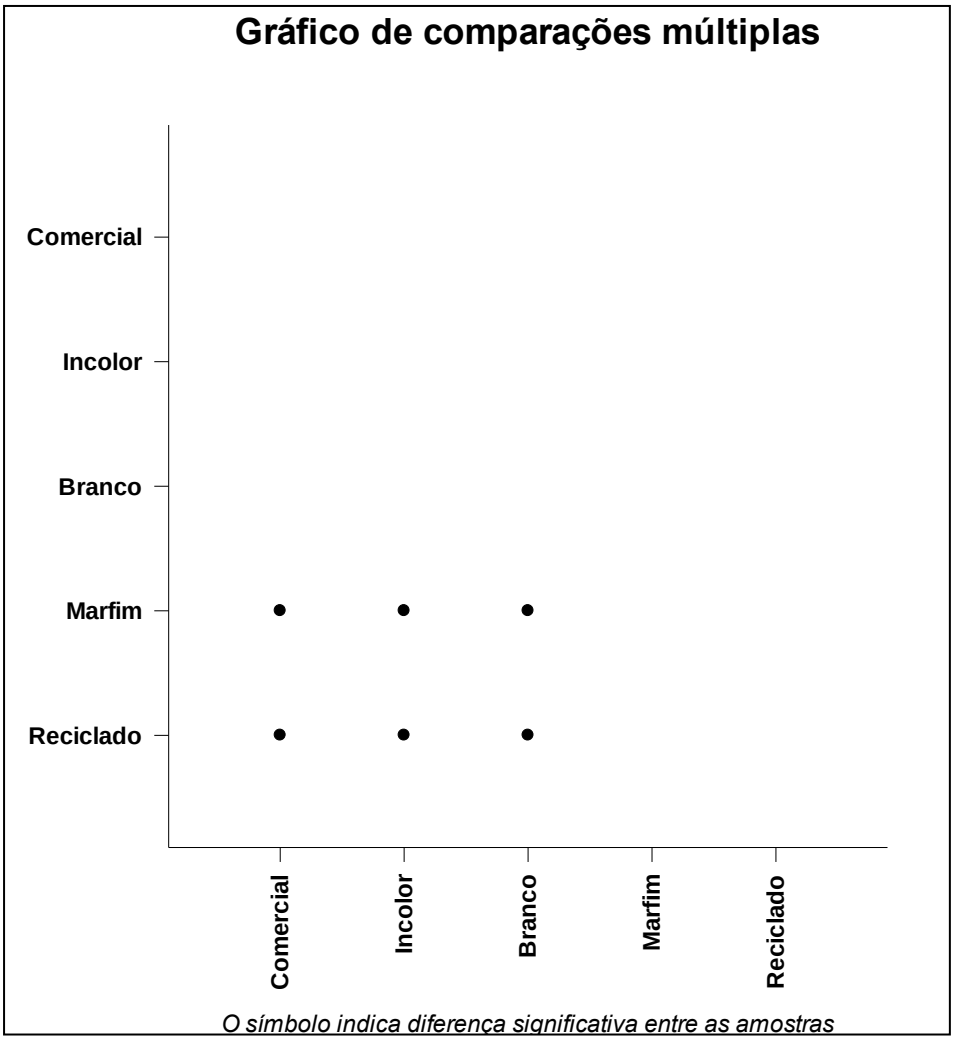


Fonte: O autor, 2015.

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 =87,506*com 4graus de liberdade, p ≤ 0,001).Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls)foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro **b** de Liu, obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



Fonte: O autor, 2015.

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., 2010). Através das Figuras 28 e 30, percebe-se que:

- ✓ O PEAD reciclado é similar apenas ao PEAD marfim e vice-versa. Do ponto de vista estatístico, os resultados experimentais sugerem morfologias equivalentes entre as amostras; e,
- ✓ Em contrapartida, as demais amostras de PEAD – comercial, branco e incolor – exibem também similaridades entre si, ou seja, as razões **n / m**das amostras são equivalentes ao longo do processo de cristalização, 5% $\leq \chi_t \leq$ 95%.

Assim sendo, nos conjuntos citados de amostras de PEAD provavelmente há etapas de crescimento dos cristais similares, o que proporcionaria uma morfologia final equivalente.

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

A Equação 7 representa a equação de Kissenger (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999):

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{T_c}\right]} = -\frac{\Delta E_a}{R} \qquad (7)$$

Onde

ϕ é a taxa de resfriamento;

$\mathbf{T_c}$ é a temperatura do pico de cristalização (K);

Δ**E** é a <u>energia de ativação</u>[12] do processo de cristalização (kJ mol^{-1}); e,

R é a constante universal dos gases (8,314 kJ mol^{-1} K^{-1}).

Quando o parâmetro $\mathbf{\ln(\phi/T_c^2)}$ é plotado contra $\mathbf{1/T_c}$, a inclinação da reta fornece a energia de ativação do processo.

[12]É 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).

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 isso conversão proposto por Friedman (SAENGSUWAN et al., 2011) e representado pela Equação 8.

$$\ln\left[\frac{d\chi_t(T)}{dt}\right] = \ln\left|Af\left[\chi_t(T)\right]\right| - \frac{E_a}{RT} \qquad (8)$$

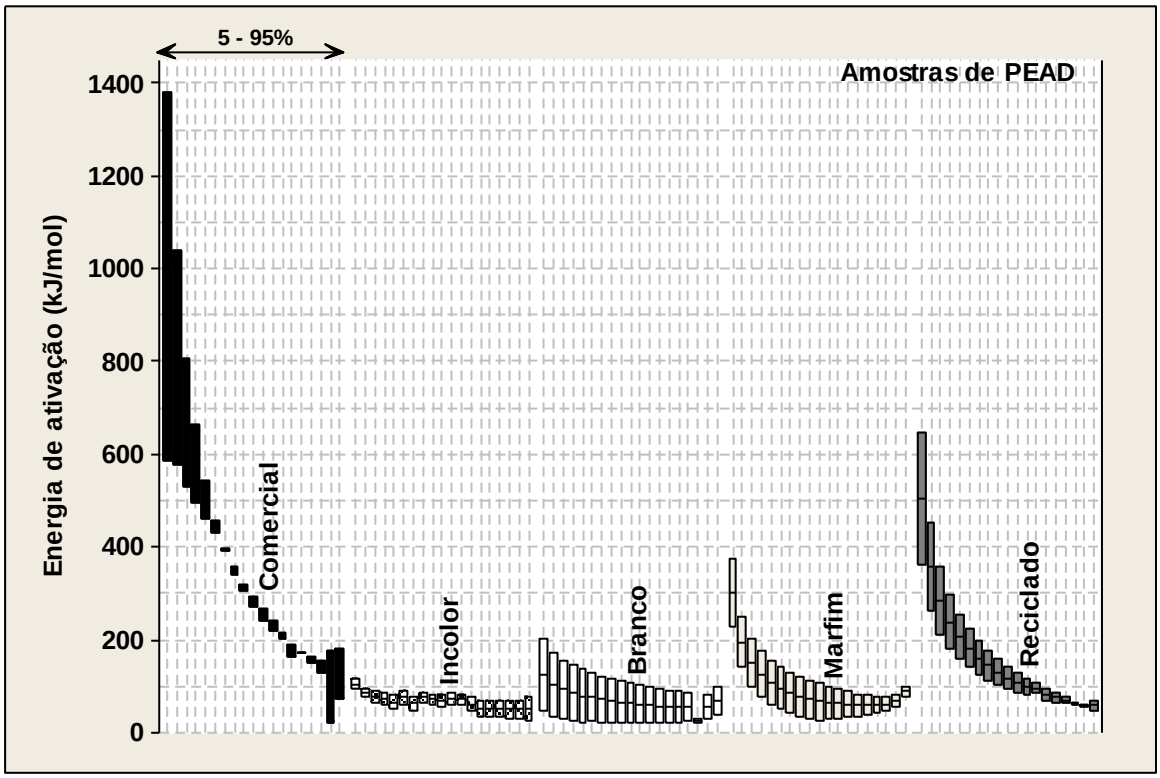
onde χ_t**(T)** é a cristalinidade relativa; **t** é o tempo; **A** é um fator pré-exponencial; e, **f[**χ_t**(T)]** é o modelo de cristalização. Para um determinado valor de cristalinidade relativa, χ_t**(T)**, a inclinação da reta gerada pela plotagem de **ln[d**χ_t**(T)/dt]** contra **1/T** determina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

Na Figura 31 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:

- A amostra de PEAD comercial apresenta os valores mais elevados de $\mathbf{E_a}$ para os estágios iniciais de cristalização (5% $\leq\chi_t\leq$ 15%), ainda que tais dados também reflitam a dificuldade de adequação dos dados experimentais ao modelo linear proposto; e,
- Com exceção da amostra de PEAD incolor, em todas as demais há uma diminuição progressiva da $\mathbf{E_a}$à medida que a cristalização atinge valores mais elevados de χ_t.

Figura 31 – 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%



Fonte: O autor, 2015.

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 na amostra de polietileno comercial, o início do processo de cristalização exige um maior gasto energético, talvez seja porque exista uma maior dificuldade inicial de formação dos primeiros núcleos cristalinos. O reflexo dessa dificuldade prévia pode ser comprovado quando uma cristalinidade final intermediária entre 55 – 60% é verificada (Figura 20). Por outro lado, a presença das cargas de TiO_2 (PEAD branco) e $CaCO_3$ (PEAD marfim) poderia explicar os menores valores de $\mathbf{E_a}$, ainda que não necessariamente tenham sido atingidos valores mais elevados de $\%\chi_c$(Figura 20).

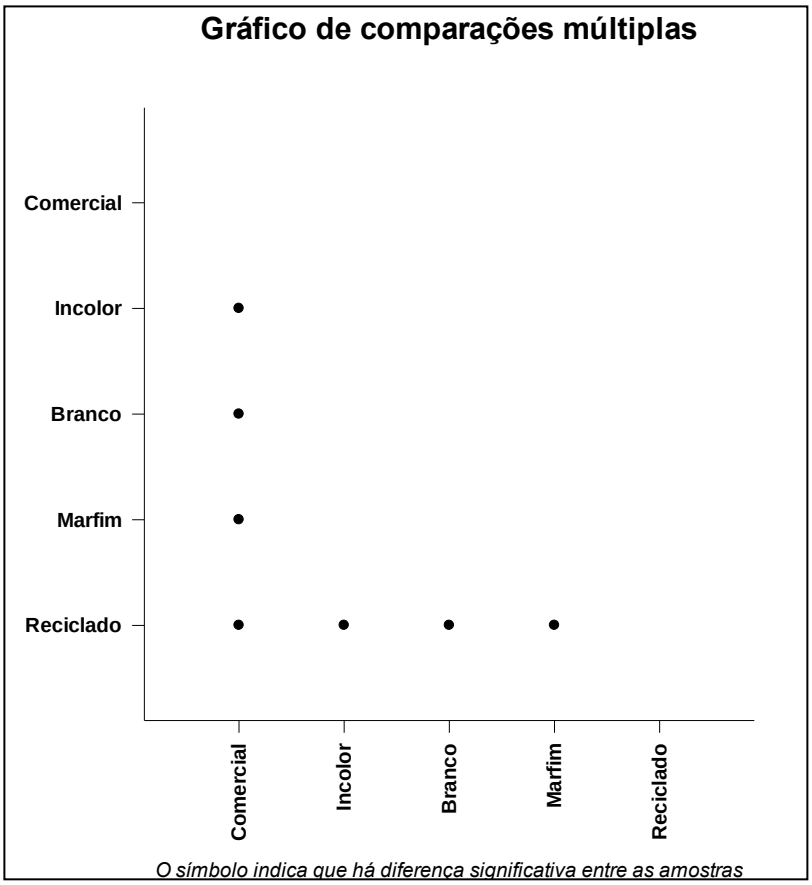
Em contrapartida, no PEAD incolor, resíduo pós-consumo sem pigmentação, características inerentes à resina (massa molar média, distribuição de massa molar, entre outras) poderiam explicar os pequenos valores e a pequena variação de E_a ao

longo do processo de cristalização, o que se reflete em elevado grau de cristalinidade com 65%≤χ_c≤ 70% (Figura 20).

Com auxílio dos programas Sigma Plot™®12.3 e Minitab™®16, oteste *H* de Kruskal-Wallis (WITTE, 2005) foi conduzido para verificar as diferenças entre as amostras de PEAD quanto ao parâmetro$\mathbf{E_a}$.

As diferenças encontradas entre os valores médios de $\mathbf{E_a}$ 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* = 81,855 com 4 graus de liberdade, p ≤ 0,001).Assim sendo, o teste *post hoc* SNK (Student-Newman-Keuls)foi aplicado e os resultados são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Diferenças entre as amostras de PEAD para o parâmetro $\mathbf{E_a}$ obtidas pelo método SNK de comparações múltiplas



Fonte: O autor, 2015.

Através da Figura 32 é verificado que:

- O processo de cristalização das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado ocorrem, de acordo com a análise SNK em um nível de confiança de 99%, de forma singular, ou seja, não são similaresaos das demais amostras investigadas e nem entre si. Em outras palavras, existem diferenças nas etapas de nucleação e/ou crescimento dos cristais que tornam os quantitativos gerais de energia específicos em cada caso;
- Em contrapartida, as amostras de PEAD marfim e PEAD branco, justamente as amostras que contêm cargas particuladas, mostram equivalência do ponto de vista estatístico quanto aos valores de $\mathbf{E_a}$, indicando similaridade no processo de cristalização; e,
- A amostra de PEAD incolor, por sua vez, é a que apresenta os menores valores de $\mathbf{E_a}$, como discutido anteriormente.Do ponto de vista da análise SNK,ela pode ser considerada também diferente do PEAD comercial e reciclado, embora equivalente às demais.

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 $\mathbf{t_{1/2}}$; (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 $\mathbf{E_a}$, para produzir os arranjos cristalinos).

Assim sendo, os valores equivalentes de $\mathbf{E_a}$encontrados para o PEAD branco e o PEAD marfim poderiam ser explicados, assim como o fato de os mesmos serem maiores do que os do PEAD incolor. Como a amostra denominada PEAD reciclado é uma mistura de material granulado de embalagens diversas de polietileno branco, marfim e incolor, a heterogeneidade ainda maior de composição, resina, cargas e demais fatores reflete-se nos valores de $\mathbf{E_a}$superiores.

A amostra comercial de PEADHD7600U, de acordo com dados do fabricante, é uma resina de polietileno de alta densidade desenvolvida para ser utilizada em misturas com PEBDL e PEBD para a fabricação de filmes, em especial filmes termoencolhíveis. Possui controle de géis, aditivação otimizada para esta aplicação e índice de fluidez de 1,15 g/10 min (190 °C, 5,00 kg). Por suas características específicas, tal resina apresenta um processo de cristalização inicial dificultado e apresenta os maiores valores de $\mathbf{E_a}$, embora pelo comportamento dos parâmetros $\mathbf{T_c}$ e $\mathbf{T_m}$ (Figuras 16 e 17, respectivamente) os cristais formados parecem ser mais homogêneos do que os das demais amostras.

CONCLUSÕES

Embalagens de PEAD pós-consumo foram coletadas e moídas. Após processamento em extrusora, o material definido como PEAD reciclado (mistura de embalagens brancas, marfins e incolores) foi injetado e as propriedades mecânicas foram avaliadas e comparadas com uma amostra de PEAD comercial (HD7600U).

As seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- ✓ Em relação à resistência à tração, não houve diferença estatística significativa para os parâmetros no escoamento e na ruptura. Mesmo em propriedades como o módulo de elasticidade (**E**) e o limite de resistência à tração (σ_u), a diferença entre as amostras de PEAD reciclado e PEAD comercial foram tão pouco expressivas que, dentro das condições experimentais adotadas, se pode afirmar que o material reciclado é equivalente ao comercial; e,
- ✓ Em relação ao ensaio de resistência ao impacto, uma diferença expressiva foi encontrada no desempenho da amostra comercial quando comparada à amostra reciclada. Em função das variáveis que afetam o ensaio mecânico, talvez as heterogeneidades do material e as condições de processamento tenham sido responsáveis pelo inferior desempenho do PEAD reciclado.

A análise térmica através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras, em conjunto com a análise estatística dos resultados experimentais, permitiu concluir que:

- ✓ A amostra de PEAD reciclado, em função de sua heterogeneidade, apresentou os menores valores para os parâmetros referentes à cristalização (T_c, ΔH_c e $\%\chi_c$). Em contrapartida, o PEAD comercial apresentou um comportamento intermediário entre a amostra de PEAD marfim e as demais usadas nesta investigação; e,

- ✓ Os modelos cinéticos aplicados revelaram quea amostra de PEAD comercial demonstra um processo de nucleação e crescimento dos cristais mais homogêneo e simples, embora a energia de ativação seja consideravelmente maior do que o das demais amostras.

SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, se pode citar:

- ✓ Processamento e confecção de corpos-de-prova para análise termodinâmica-mecânica (DMTA) das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado. Além da análise individual das amostras de PEAD branco, marfim e incolor;
- ✓ Estudo da reologia das amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado em reômetro capilar e/ou reômetro de placas paralelas. Além da análise individual das amostras de PEAD branco, marfim e incolor; e,
- ✓ Estudo da degradação natural ou forçada de amostras de PEAD comercial e PEAD reciclado para avaliação de mudanças nas propriedades mecânicas e comportamento térmico.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Em: _____. **O estado cristalino**. São Paulo: Ed. 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.

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, pag. 1305–1312, 1998.

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

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

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Velocidades das reações. In: _____. **Físico-química biológica**. Rio de Janeiro: LTC, 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.

BORGES, C, LANNES, V. Lixo urbano: uma artigo de luxo no Brasil,**Banas Ambiental**, n°4, Ano 1,Fevereiro de 2000.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Cinética Química. In: _____. **Química Geral**, v. 2. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v.2, p. 453-487.

BRODA, J. Morphology of the noncoloured and coloured polypropylene fibres. **Poymer,** v. 44, p. 1619-1629, 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.**97f. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciências e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais.** 167f. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

CANEVAROLO Jr., S. B. **Ciências dos polímeros.** 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANEVAROLO Jr., S V.**Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Carlos: Artliber, 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.

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.

COSTA,M. Resíduos Sólidos: Os caminhos para resolver o problema. **Banas Ambiental**, v. 1, n. 5, Abril de 2000.

CORREA, C. A.; YAMAKAWA, R. S.; HAGE JR., E. Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado.**Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar, p. 76-84, 1999.

DANIELETTO, José Roberto. **Manual de tubulações de polietileno e polipropileno: característica, dimensionamentos e instalação**. São Paulo: Linha Aberta, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. (org.) **Princípios e aplicações de análise térmica**. 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.

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

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. Ensaio de tração . In: _____. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000, p. 7-43.

GRIPPI, S.LIXO, **Reciclagem e sua História**. Rio de Janeiro: Interciência,2001.

JIASHENG, Q.; PINGSHENG, H. Non-isothermal crystallization of HDPE/nano-SiO_2 composite. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2299-2304, 2003.

LAGE, R. O. **Processamento e caracterização do polietileno reticulado por silano**, 2007. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

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.

LONTRA, B. G. F. **Reciclagem mecânica de polietileno de alta densidade obtido a partir de sacolas plásticas**. 2011. Monografia (Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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.

MANO, E, BONELLIi, C. A reciclagem de plásticos pós-consumidos. **Química Industrial,** n.698, 1994.

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

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

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

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: I-editora, 2009. 20p.

MUSTAFA,N. **Plastics Waste Management**. New York: Marcel Dekker,1993. 97p.

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

PIVA,A.M;WIEBECK,H. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artiliber,2004.

RABELLO, M. Agentes Nucleantes. In: _____. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: 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,** v.9, n. 4, p.177, 1999.

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.

SILVA Jr., S. P. **Análise das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade reciclado**. 2011. Monografia - Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, Centro Paula Souza, São Paulo, 2011.

VAN BELLEN,H. M. Desenvolvimento sustentável: Uma descrição das principais ferramentas de avaliação.**Ambiente e Sociedade**, v. 7I, p.67-68, 2004.

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.

ZANIN,M.;MANCINI,S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem**. São Carlos: Ed UFScar,2004.

WITTE, R. S.; WITTE, J. S. **Estatística**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

ANEXO A - Conceitos estatísticos

Segundo Field (2009) 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.

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

Figura 33 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (**T**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (continua)

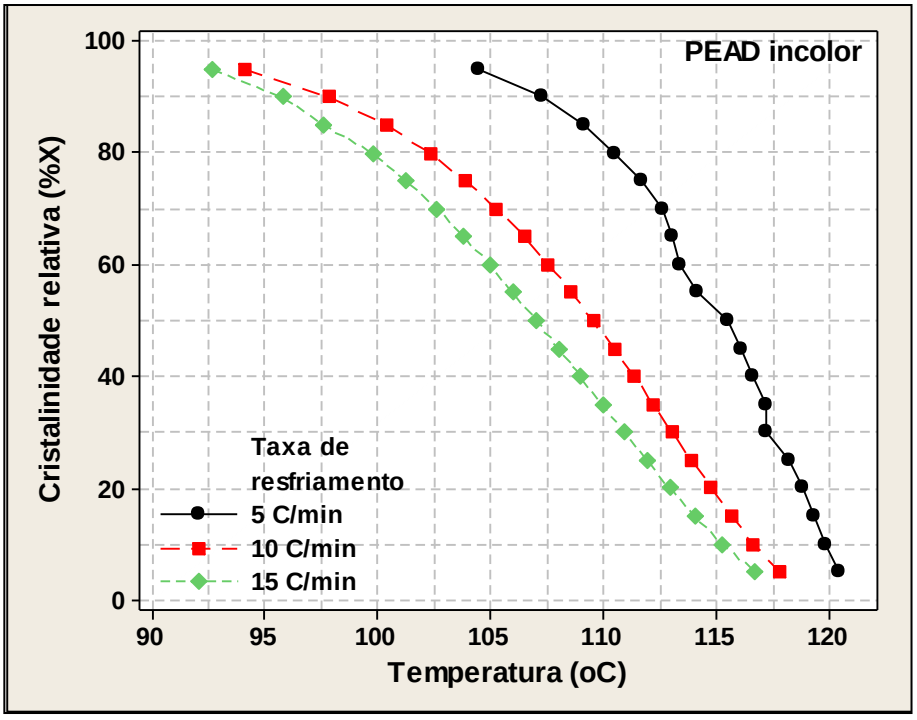
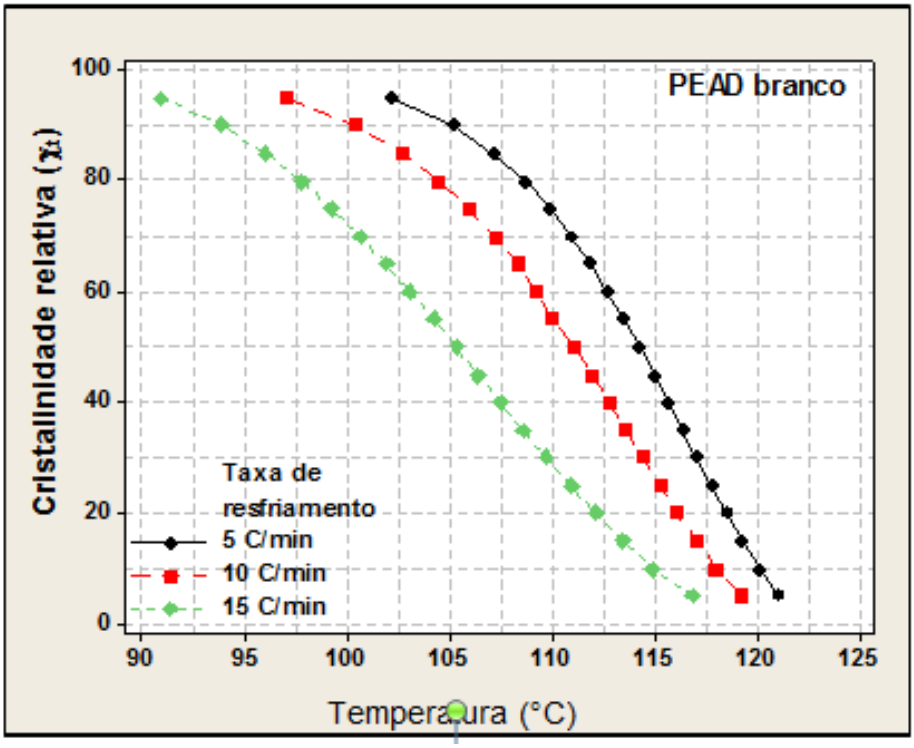


Figura 33 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (**T**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (continuação)



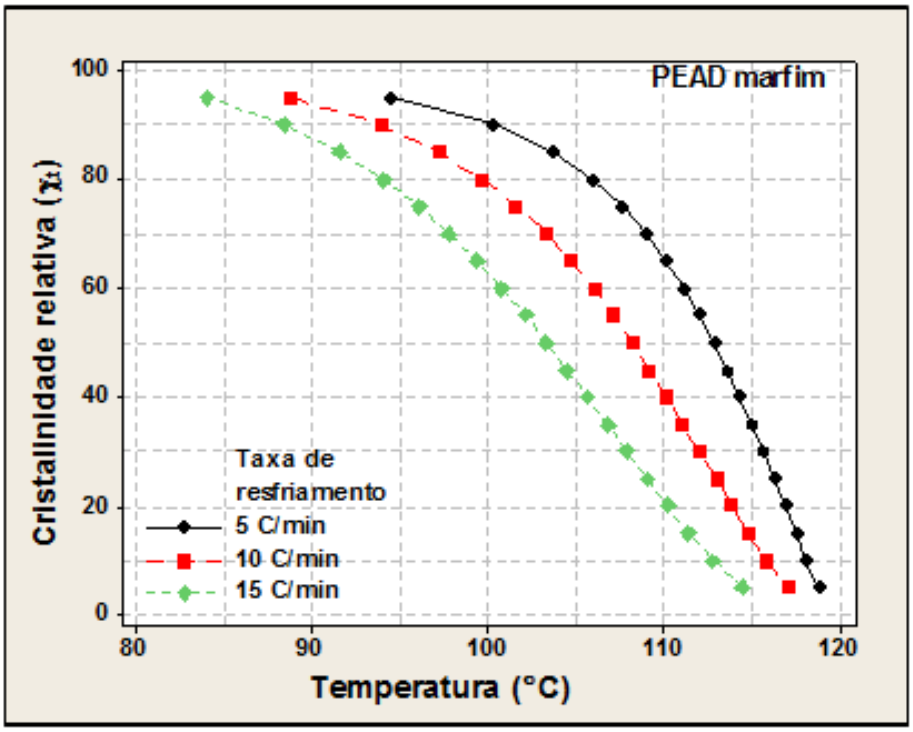
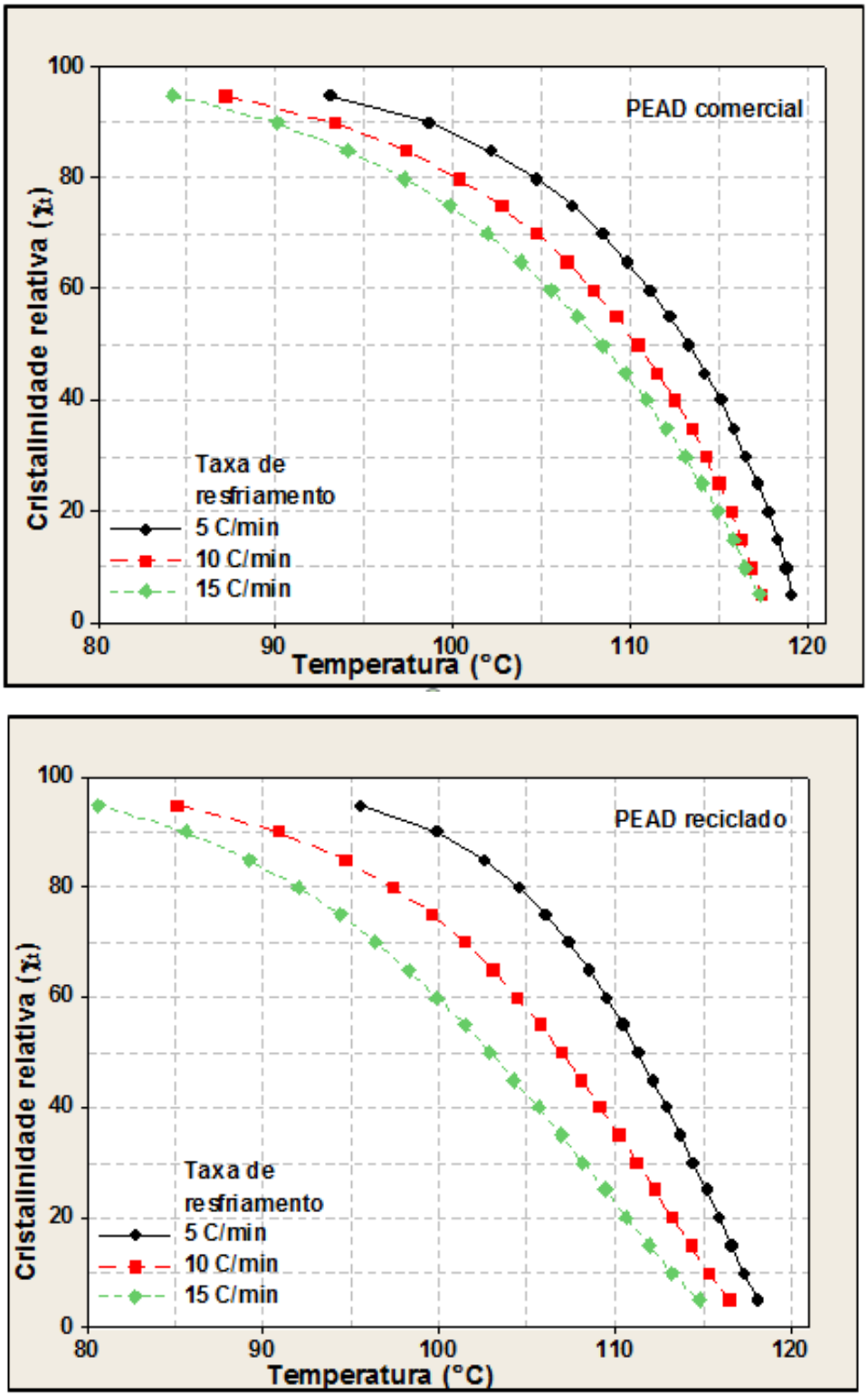


Figura 33 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus temperatura (**T**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (conclusão)



Fonte: O autor, 2015.

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

Figura 34 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (**t**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (continua)

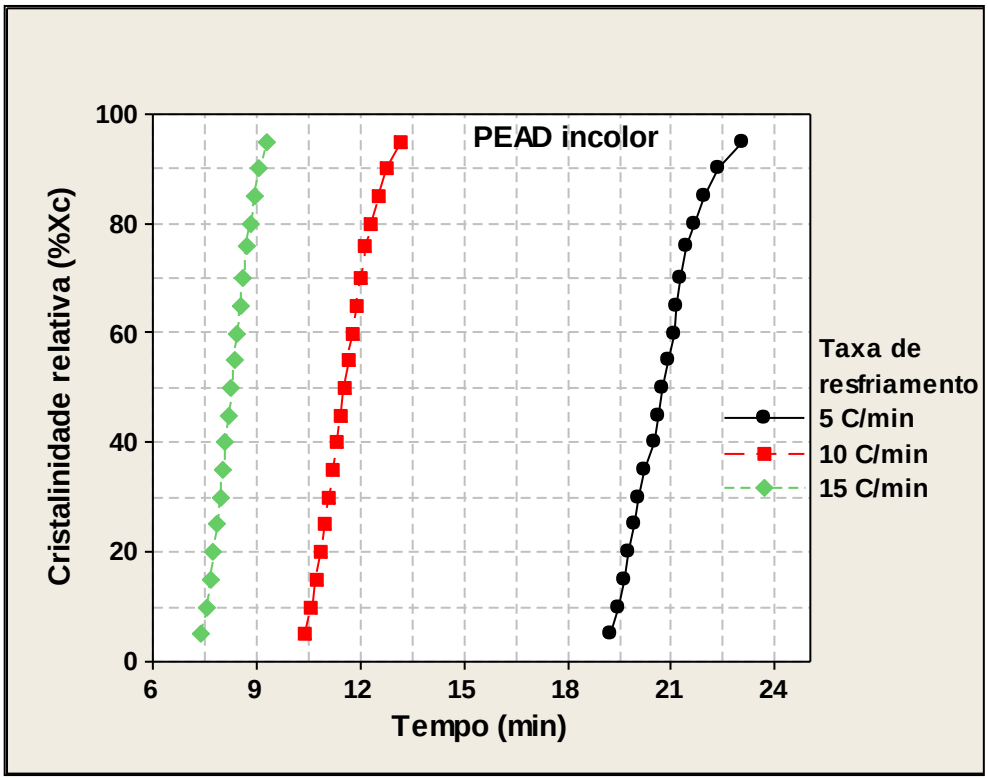
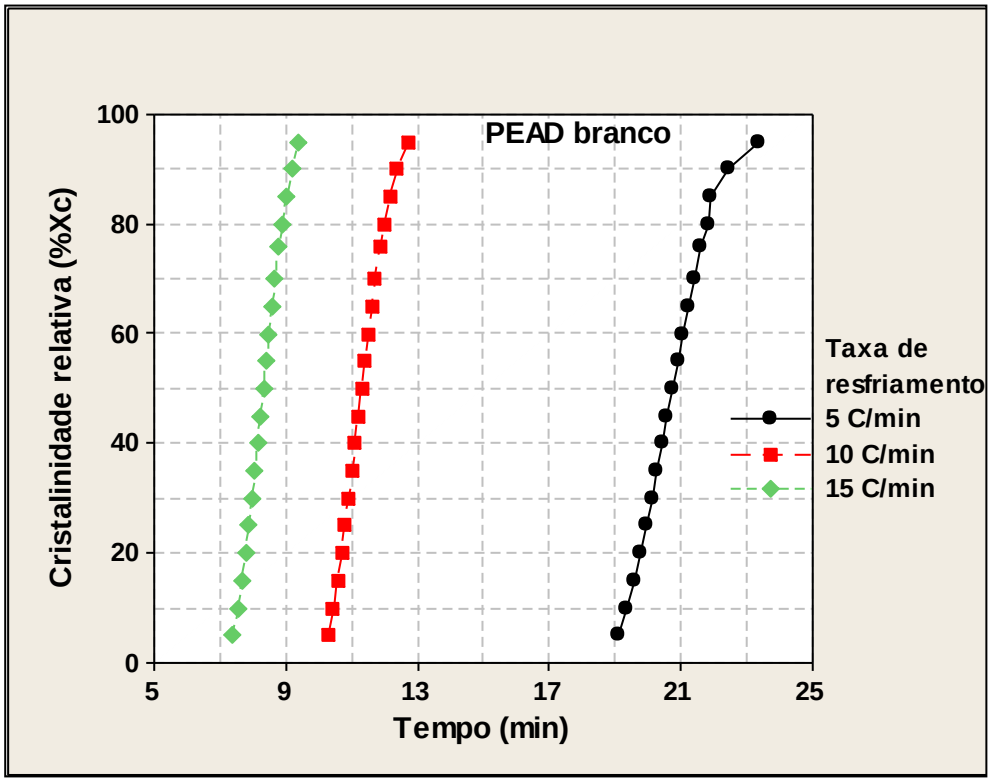


Figura 34 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (**t**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (continuação)



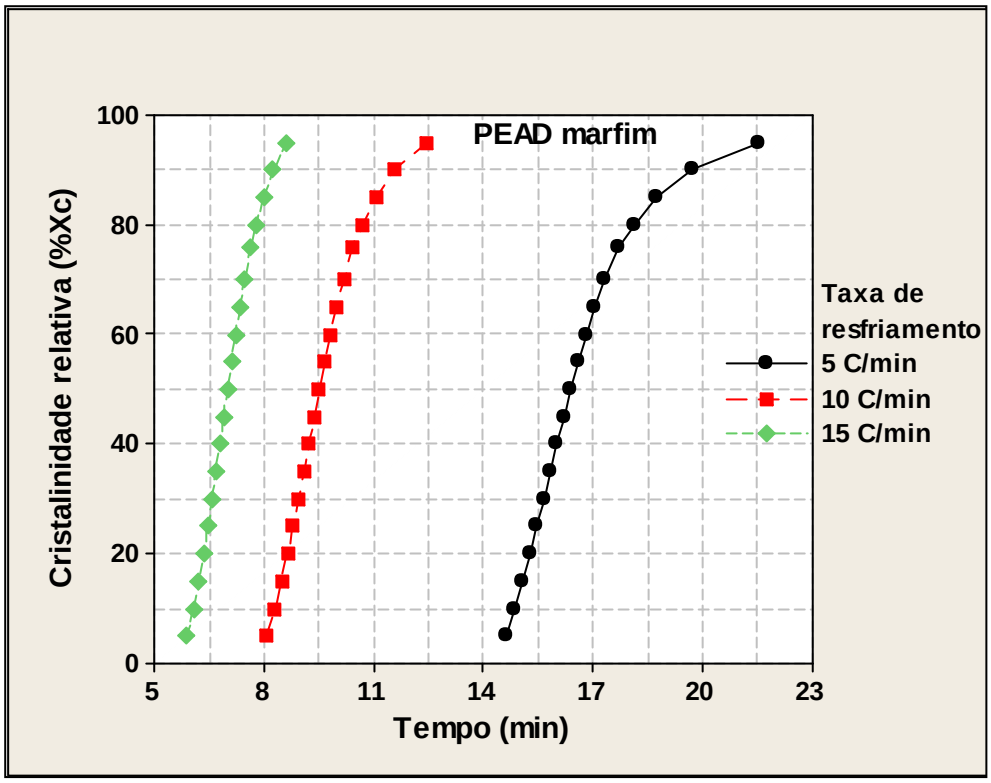
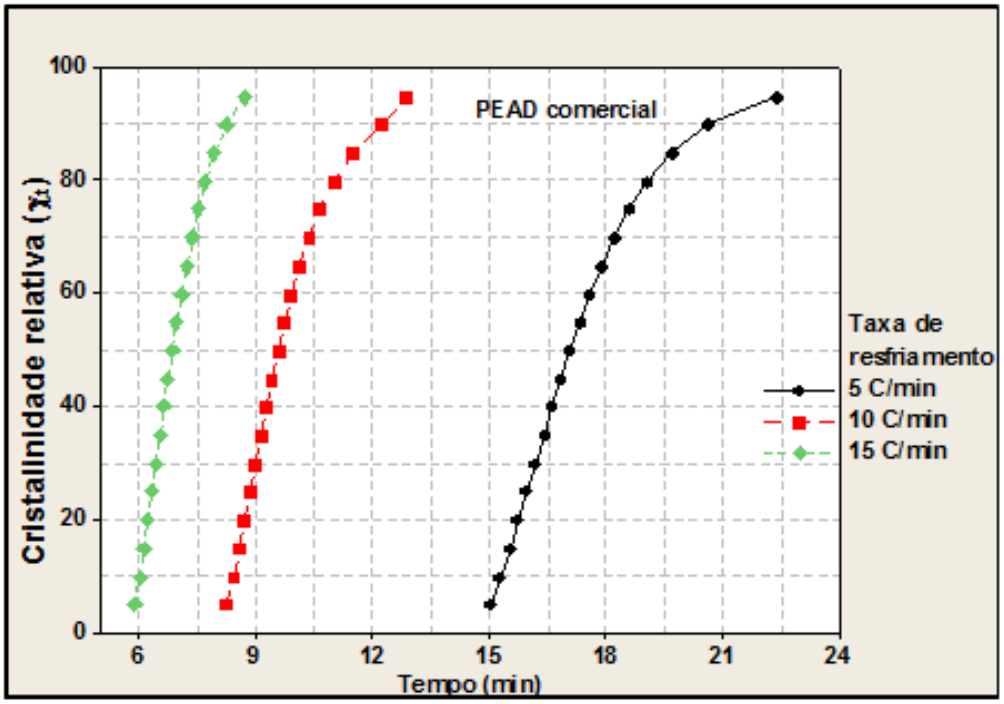
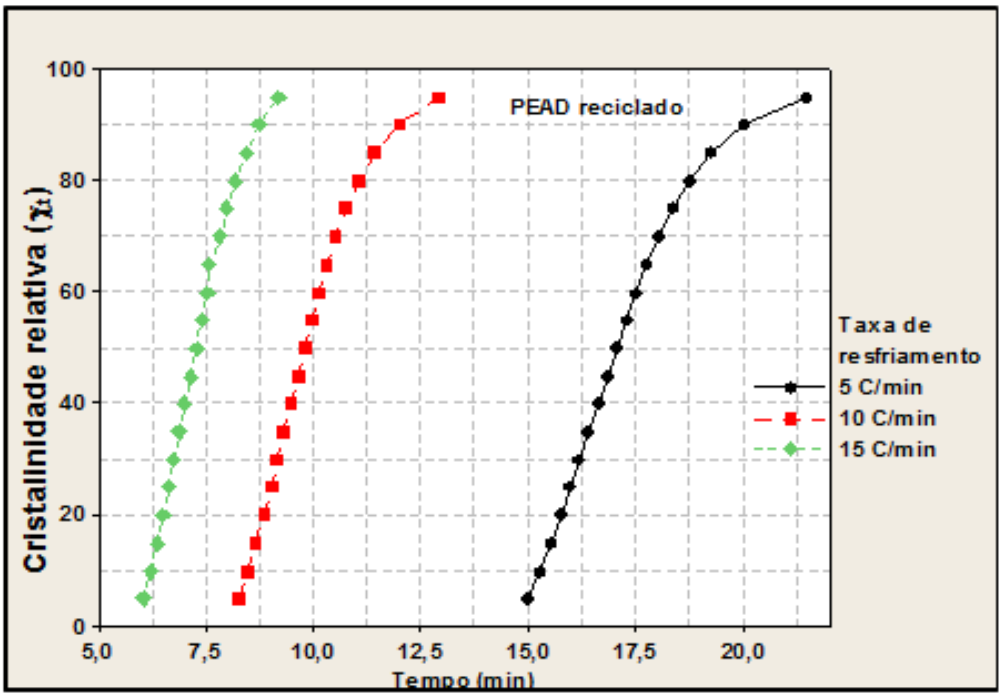


Figura 34 - Curvas de cristalinidade relativa (χ_t) versus tempo (**t**) para a cristalização não isotérmica das amostras de PEAD (conclusão)





Fonte: O autor, 2015.

ANEXO D - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD

Figura 35 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (continua)

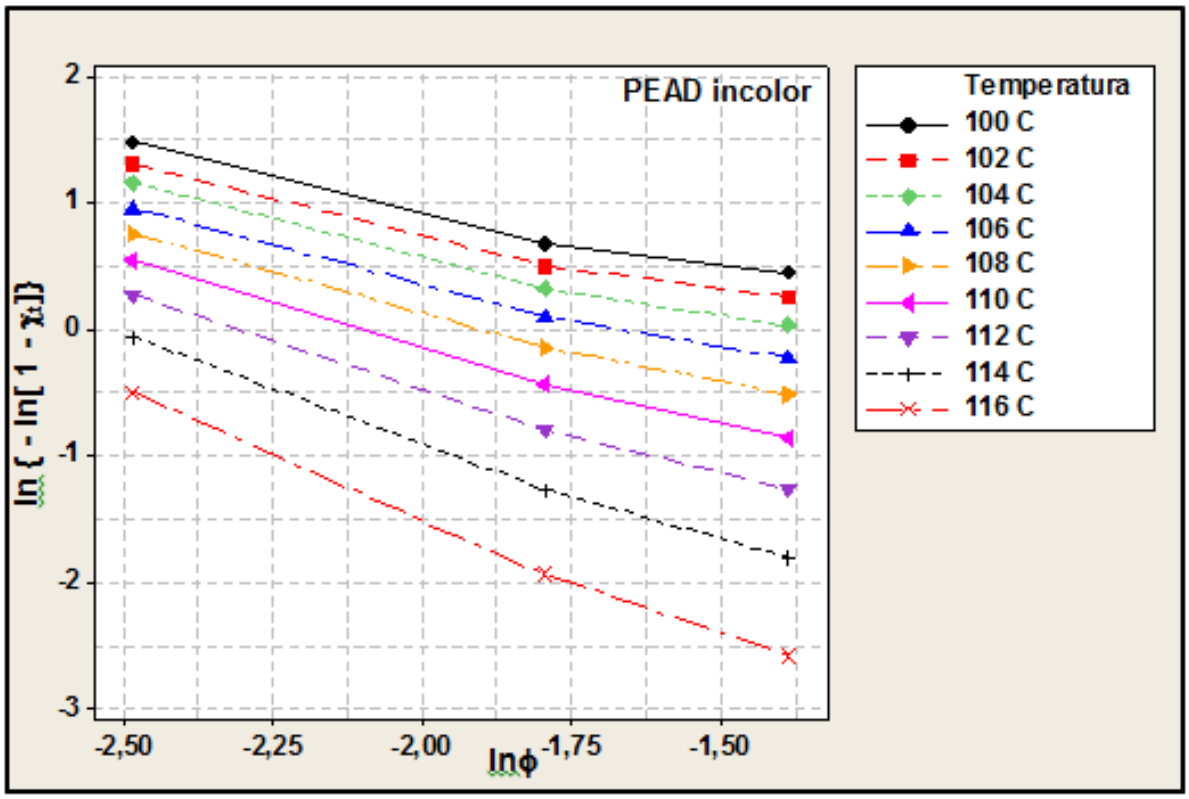
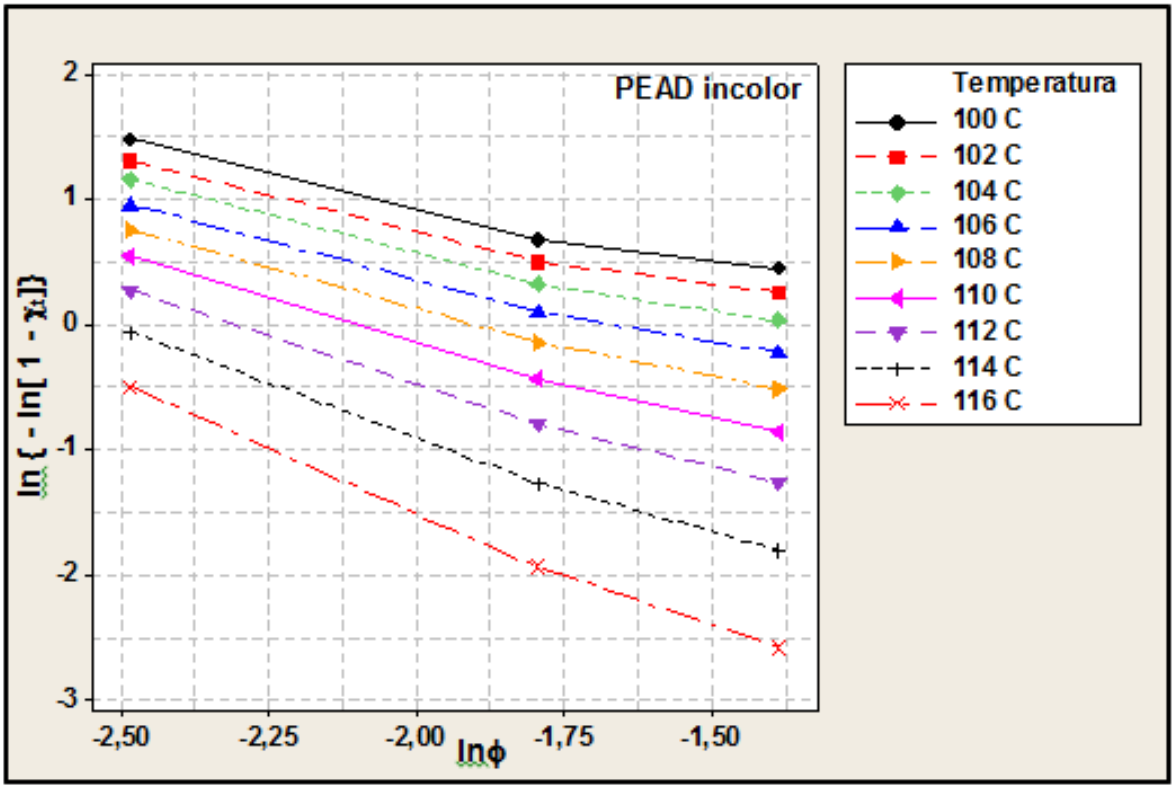


Figura 35 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (continuação)



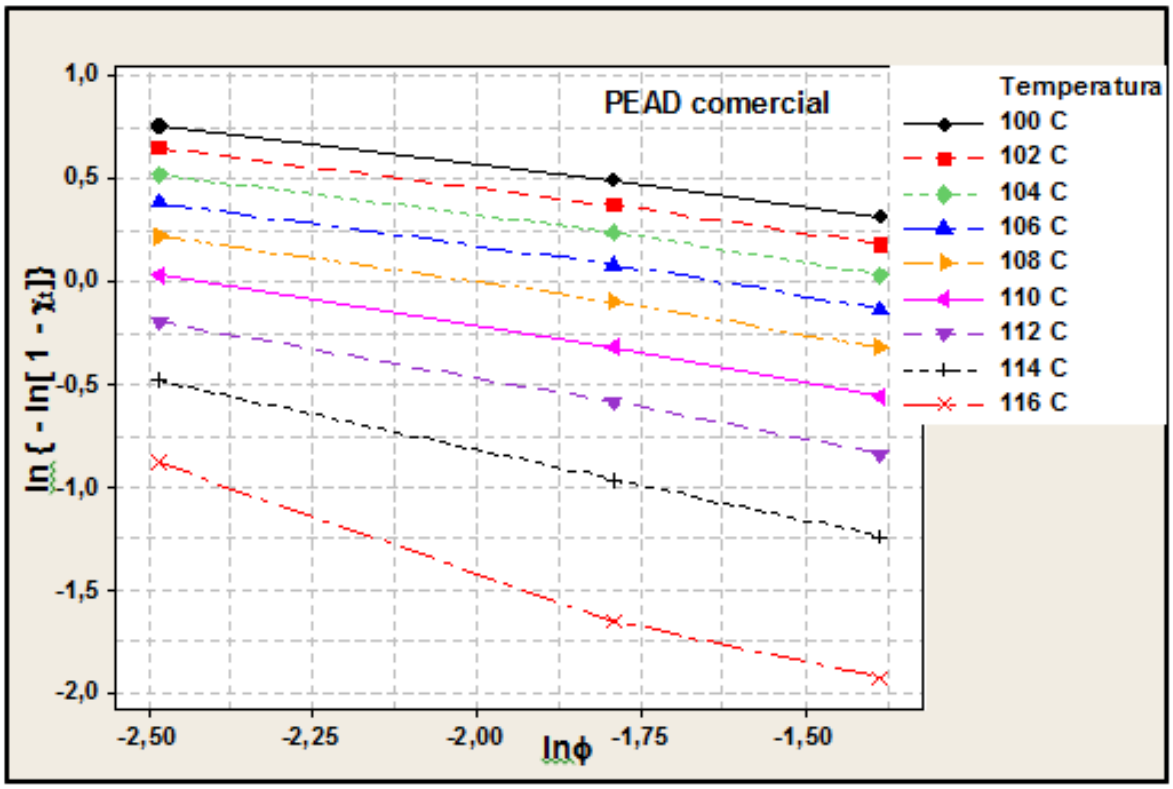
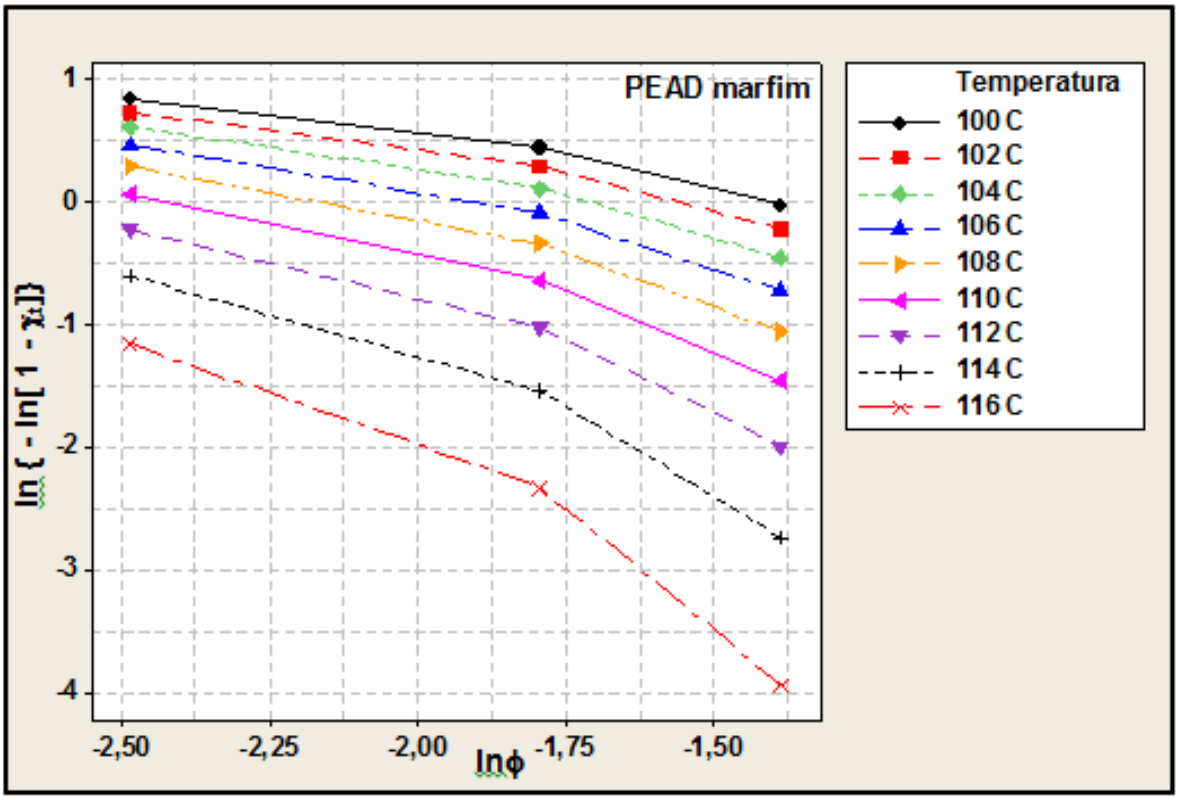


Figura 35 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (continuação)



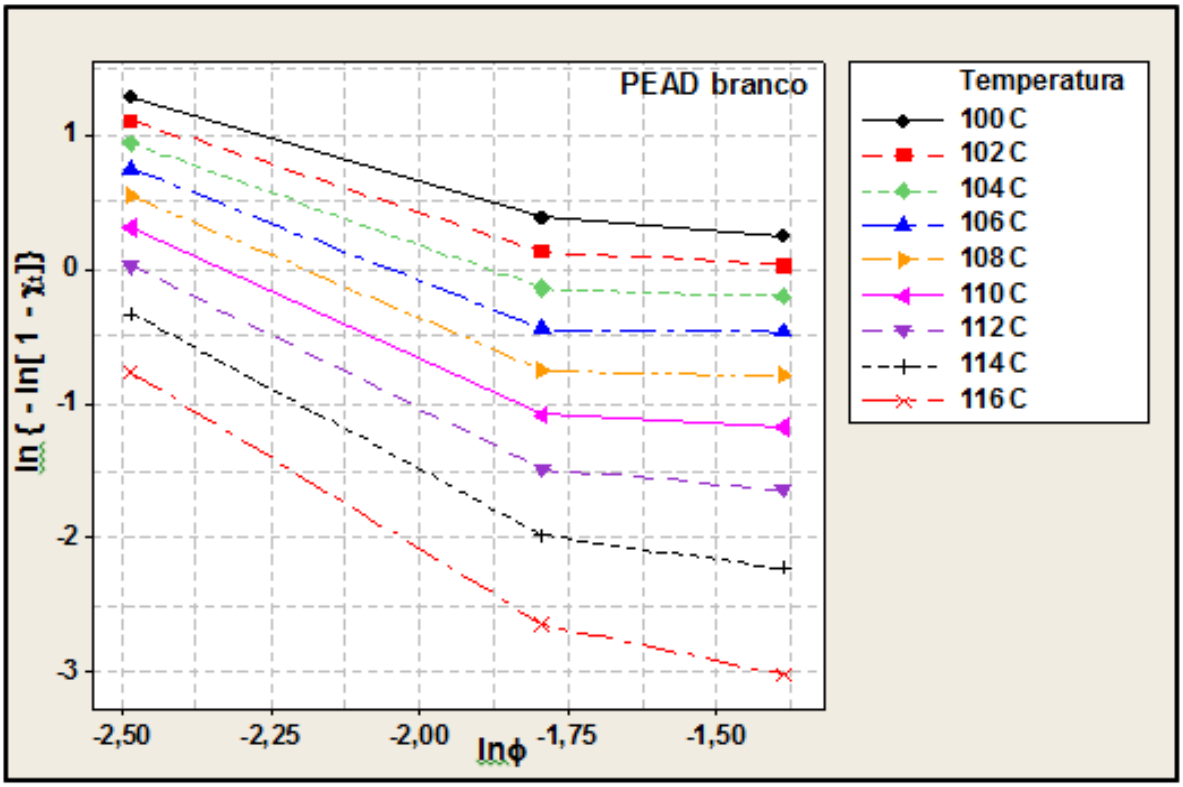
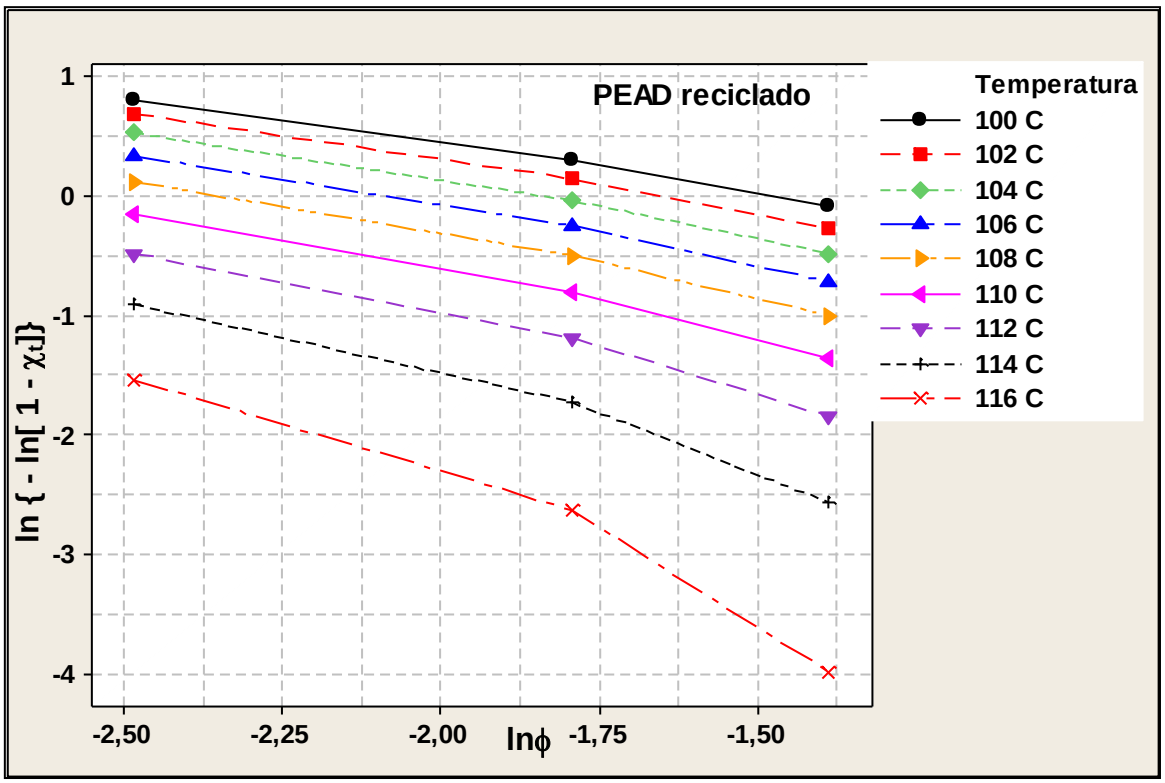


Figura 35 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Ozawa à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (conclusão)



Fonte: O autor, 2015.

ANEXO E - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD

Figura 36 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (continua)

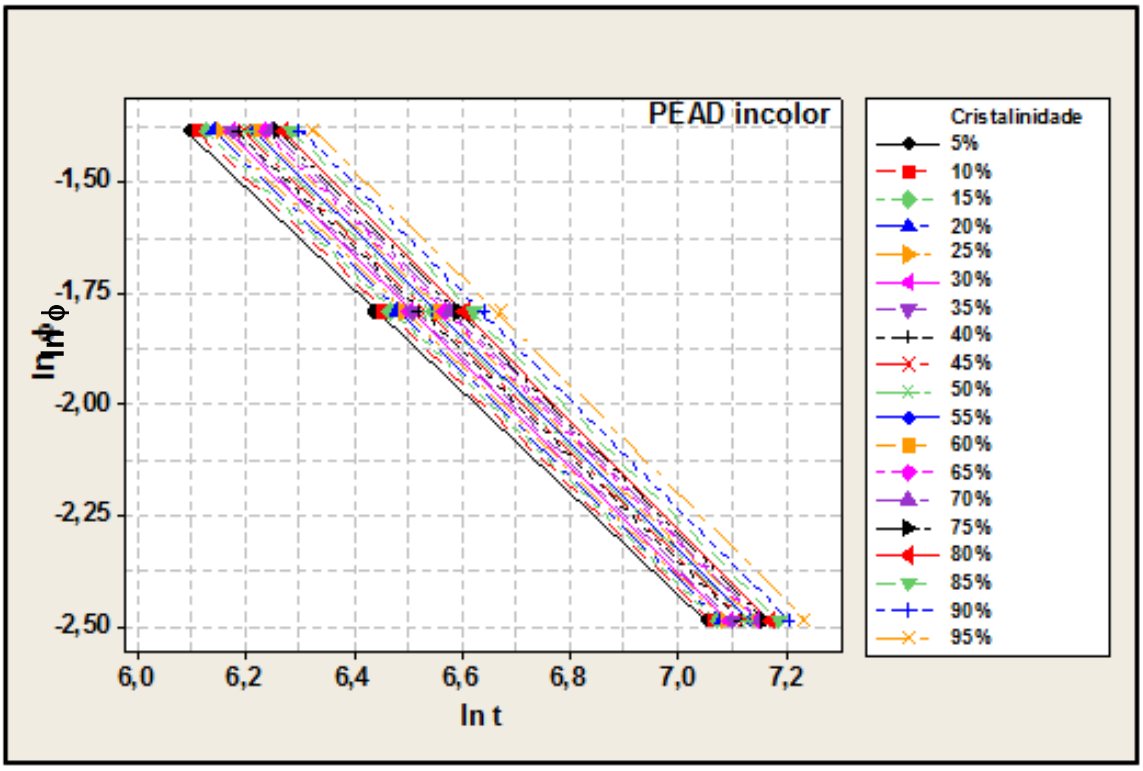
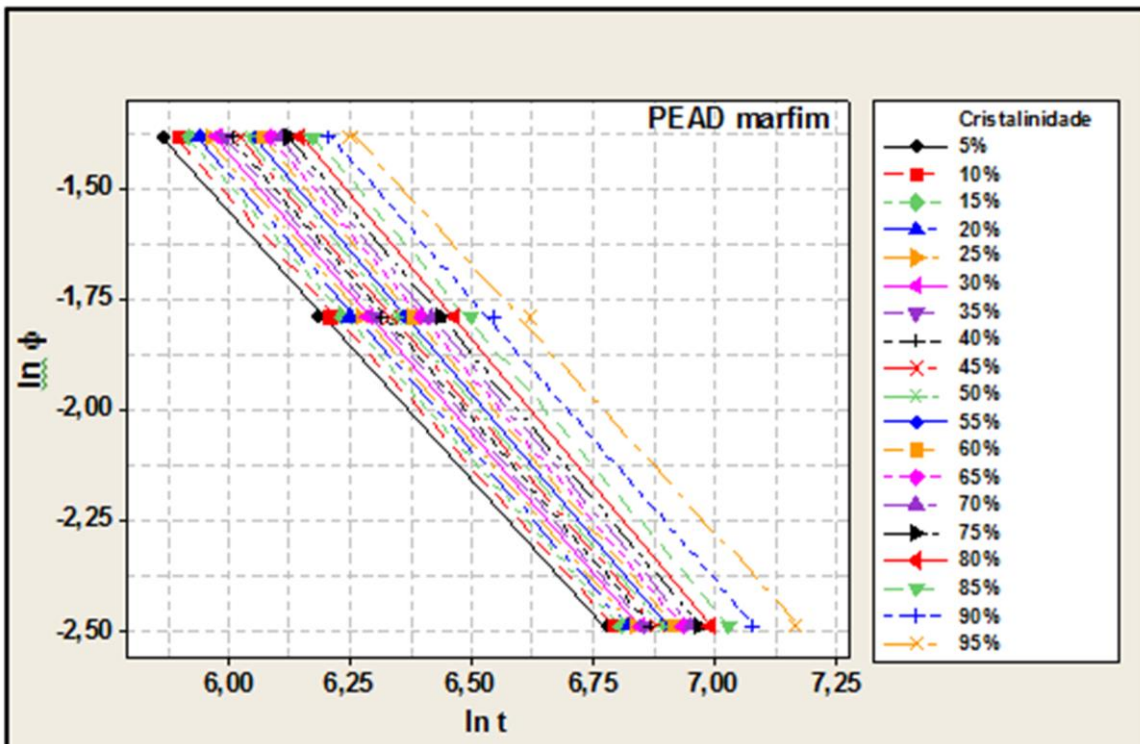


Figura 36 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (continuação)



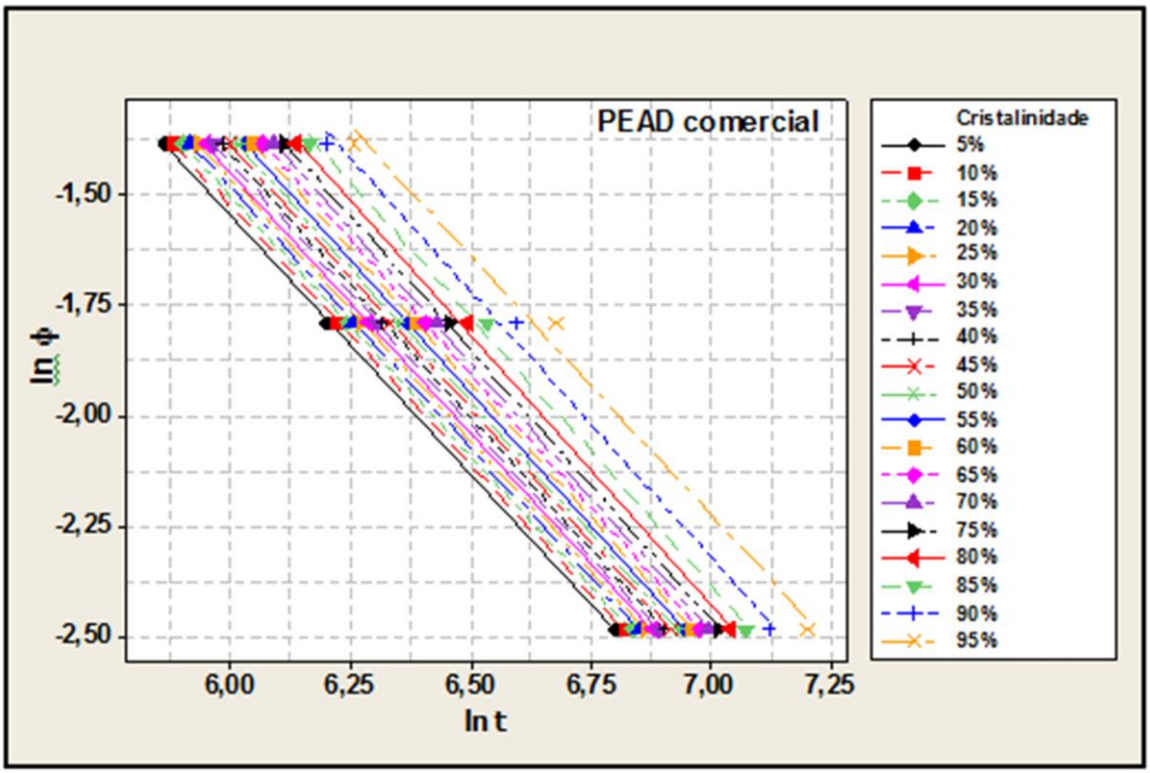
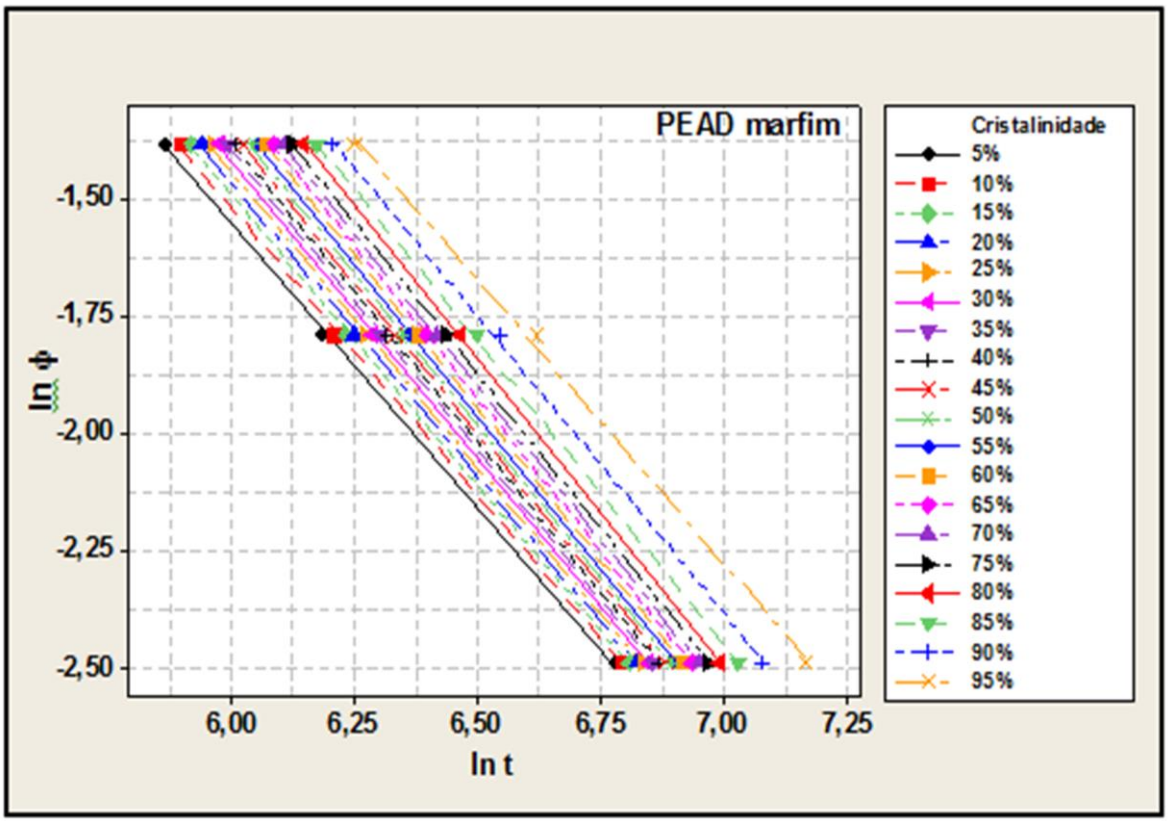


Figura 36 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo



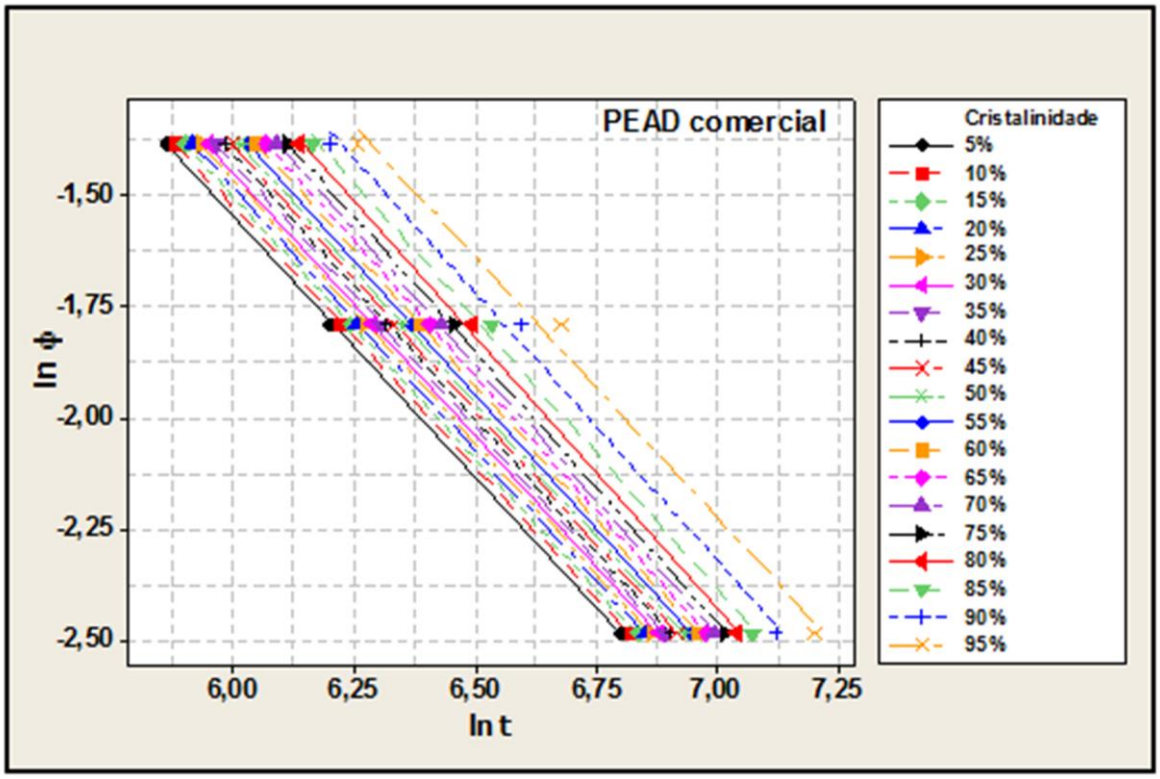
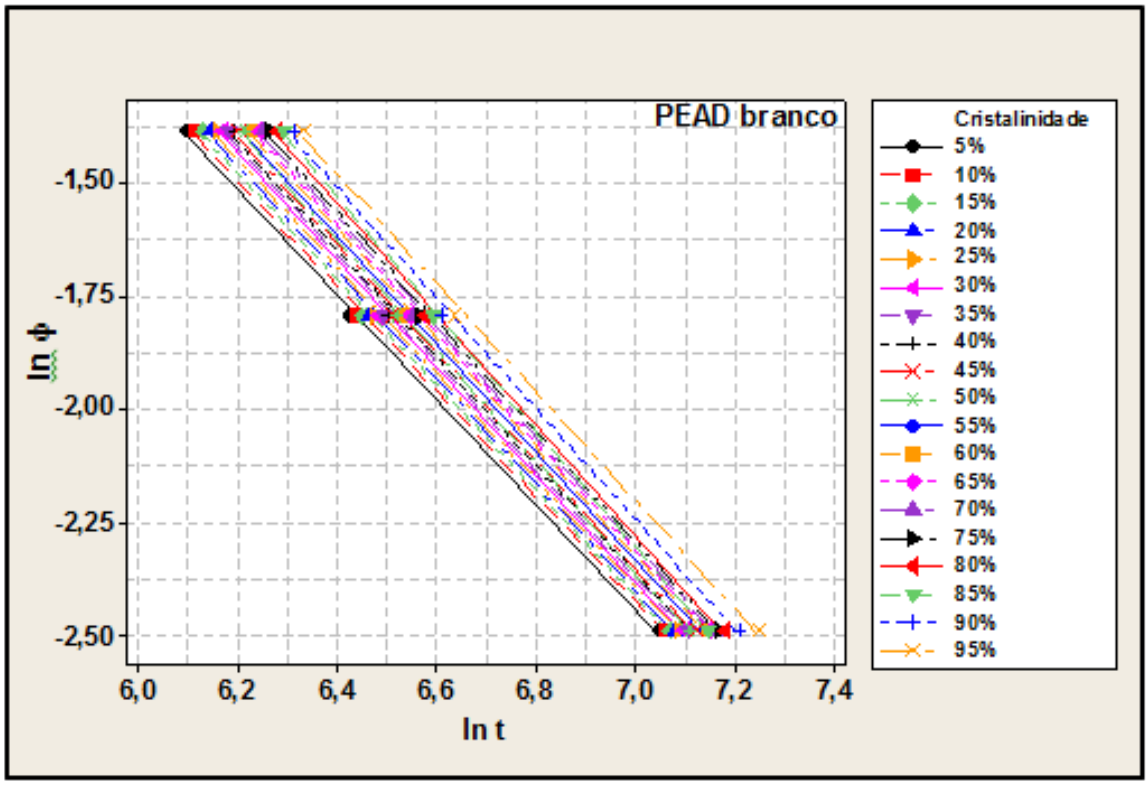
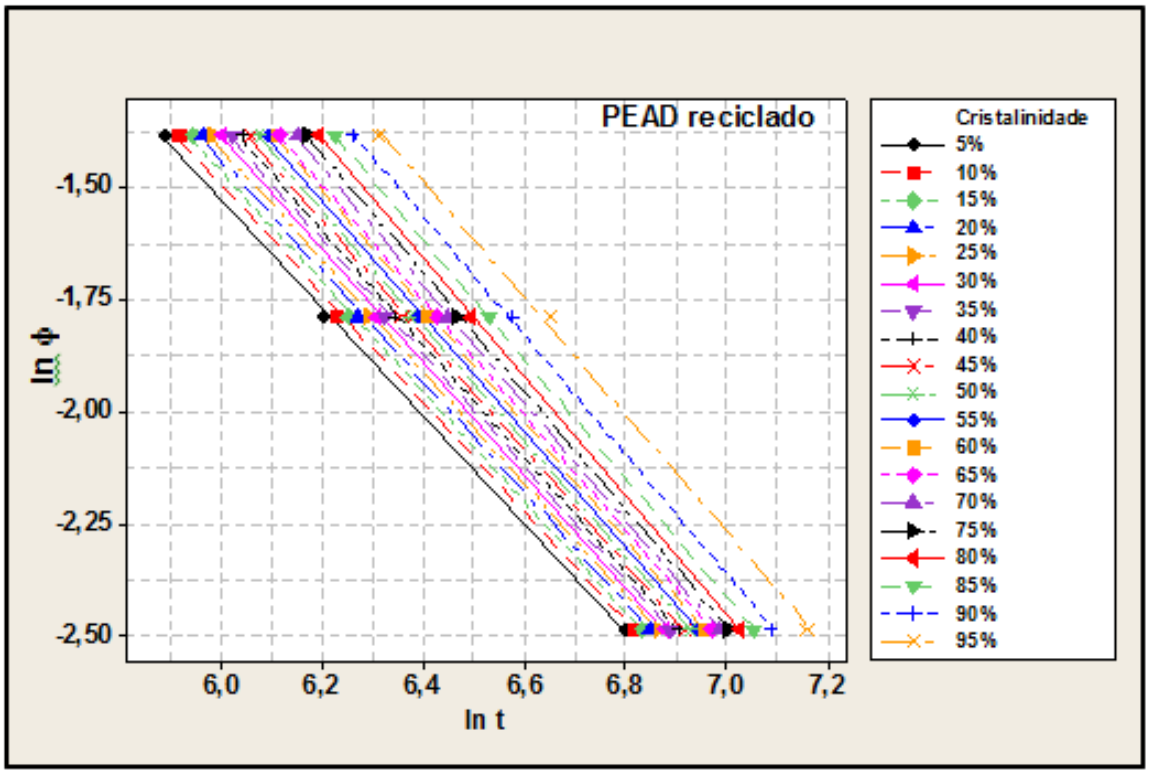


Figura 36 - Curvas obtidas pela aplicação do modelo de Liu à cristalização não isotérmica de amostras de PEAD (conclusão)





Fonte: O autor, 2015.