

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Reciclagem Mecânica do Resíduo Industrial de Polietileno Reticulado.

Tais Sartori Bassani

171573

Orientadora: Professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Julho 2013

SUMÁRIO

Índice de Figuras	5
Índice de Tabelas	7
Índice de Equações.....	8
RESUMO.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	12
2.1 Polietileno.....	12
2.1.1 Estrutura Molecular	12
2.2 Tipos de Polietileno.....	15
2.2.1 Polietileno de alto densidade (PEAD)	15
2.2.2 Polietileno de baixa densidade (PEBD)	16
2.2.3 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEAUPM)	17
2.2.4 Polietileno Reticulado (PEX)	17
2.2.4.1 Reticulação.....	19
2.2.4.1.1 Mecanismo de Reticulação.....	19
2.2.4.1.2 Efeitos da Reticulação.....	23
2.3 Processamento do Polietileno.....	25
2.3.1 Extrusão.....	25
2.3.2 RAM Extrusion.....	26
2.3.3 Injeção.....	27
2.3.4 Rotomoldagem.....	29

2.3.5 Moldagem por compressão térmica.....	30
2.4 Reciclagem e Eliminação de Resíduos.....	31
2.4.1 Reciclagem Energética.....	34
2.4.2 Reciclagem Química.....	36
2.4.3 Reciclagem Mecânica.....	38
3. OBJETIVO.....	40
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 Caracterização Física.....	41
4.1.1 Densidade.....	41
4.1.2 Picnometria.....	44
4.2 Índice de Fluidez (MFI).....	45
4.3 Caracterização Térmica.....	47
4.4 Caracterização Energética.....	47
4.5 Caracterização Mecânica.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Caracterização Física.....	53
5.1.1 Densidade.....	53
5.1.2 Índice de Fluidez.....	54
5.2 Caracterização Térmica.....	55
5.3 Caracterização Energética.....	57
5.4 Caracterização Mecânica.....	58
5.4.1 Ensaio de Flexão.....	58

5.4.2 Ensaio de Tração.....	60
5.4.3 Ensaio de Impacto.....	64
5.4.4 Ensaio de Dureza.....	64
6. ESTUDO DE CASO.....	66
7. CONCLUSÃO.....	67
8. SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS.....	69
Bibliografia.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Divisão da atividade de reciclagem por Segmento.....	12
Figura 2: Estrutura molecular do Polietileno.....	12
Figura 3: Principais classes de Polietileno.....	14
Figura 4: Representação Esquemática de uma Esferulita.....	14
Figura 5: Estrutura Molecular de um Polietileno de alta densidade.....	15
Figura 6: Representação esquemática do Polietileno de baixa densidade.....	16
Figura 7: Representação da cadeia do Polietileno Reticulado.....	17
Figura 8: Produtos fabricados a partir de Polietileno Reticulado.....	18
Figura 9 – Mecanismo de Reticulação via Radical Livre.....	21
Figura 10: Peróxidos mais utilizados para reticulação de Polietilenos.....	21
Figura 11: Reação de decomposição do peróxido.....	22
Figura 12: Principais Componentes de uma Extrusora.....	25
Figura 13: Pontos principais do processo de RAM Extrusion.....	26
Figura 14: Produtos Fabricados a partir de Polietileno.....	27
Figura 15: Componentes do processo de moldagem por injeção.....	28
Figura 16: Etapas do processo de Injeção-Sopro utilizando um Parison.....	28
Figura 17: Pré-forma utilizada no Processo Injeção-Sopro.....	29
Figura 18: Processo de moldagem por Rotomoldagem.....	30
Figura 19: Processo de moldagem por compressão.....	31
Figura 20: Representação esquemática do ciclo da cadeia dos plásticos.....	34

Figura 21: Etapas da Reciclagem Química.....	37
Figura 22 – Sistema para medição de densidade pelo método de Arquimedes.....	44
Figura 23: Picnômetro.....	44
Figura 24: Equipamento utilizado para medição do MFI.....	46
Figura 25: Fluidez do PEX reciclado em pó (a) e (b) amostras utilizadas para medição do MFI (c).....	46
Figura 26: (a) pó inserido na cavidade fêmea (b) compressão do molde (c) prensa hidráulica utilizada (d) corpos de prova retirados da prensa.....	49
Figura 27: Injetora (a) utilizada na fabricação dos corpos de prova (b).....	50
Figura 28: Processo de Extrusão por compressão.....	50
Figura 29: Máquina de corte a laser utilizada (a) corte sendo realizado na amostra do grupo D (b) finalização do corte através de uma serra (c).....	51
Figura 30: Ensaio de flexão no grupo C (a) no grupo A (b) e máquina universal de ensaios mecânicos (c).....	51
Figura 31: Ensaio de tração no grupo C (a), ensaio de tração no grupo (D) (b) e ensaio de tração no grupo A (c).....	51
Figura 32: Curvas da perda de massa e derivada em função da temperatura obtida pela análise de TGA da amostra.....	55
Figura 33: Curva referente a análise de DSC.....	55
Figura 34: Comparação entre os corpos de prova (CP) quanto à tensão máxima suportada na flexão.....	58
Figura 35: Comparação quanto ao módulo elástico de flexão.....	58
Figura 36: Resultados comparativos da tensão à tração na ruptura das amostras obtidas em diversos tipos de processamento.....	59
Figura 37: Comparativo referente ao Módulo Elástico entre os processos realizados.....	60
Figura 38: Comparativo referente à elongação máxima entre os processos realizados.....	60
Figura 39: Curva Tensão (Mpa) x Deformação(%) das amostras analisadas.....	61
Figura 40: Amostras utilizadas no ensaio de impacto.....	63
Figura 41: Aplicação encontrada para o PEX reciclado.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mais utilizadas para seleção de Polietileno	24
Tabela 2: Consumo aparente de aço nos anos de 2005, 2006, 2007 e 2008.	32
Tabela 3: Consumo aparente de plástico nos anos de 2005, 2006, 2007 e 2008.....	32
Tabela 4: Taxa de reciclagem dos polímeros <i>commodities</i> nos anos de 2005, 2006 e 2007.....	33
Tabela 5: Tabela comparativa do poder calorífico dos principais combustíveis.....	36
Tabela 6: Amostras utilizadas na caracterização física.....	41
Tabela 7: Grandezas analisadas através de Picnometria.....	45
Tabela 8: Amostras utilizadas para caracterização mecânica.....	48
Tabela 9: Parâmetros utilizados na moldagem por compressão.....	49
Tabela 10: Parâmetros utilizados na moldagem por injeção.....	49
Tabela 11: Densidade das amostras analisadas.....	52
Tabela 12: Índice de Fluidez da amostra (3)	53
Tabela 13: Correlação entre processamento e índice de fluidez para o Polietileno	53
Tabela 14: Resultados obtidos através do ensaio de dureza Shore D.....	63

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	41
Equação 2.....	42
Equação 3: Formula do empuxo.....	42
Equação 4.....	42
Equação 5.....	42
Equação 6.....	42
Equação 7.....	43
Equação 8.....	43
Equação 9.....	43
Equação 10: Equação utilizada para determinação de densidade de sólido.....	43
Equação 11: Calor gerado pela queima (J).....	47

RESUMO

A versatilidade dos polímeros ocasiona a geração de uma enorme quantidade de resíduos. Com isso, vem sendo cada vez mais estudada diversas possibilidades de reuso e disposição final desses resíduos de forma amigável com o meio ambiente. Dentre as alternativas existentes, há a reciclagem mecânica dos polímeros. Contudo, é necessário pesquisas para tornar a reciclagem mecânica não somente viável no âmbito ambiental, mas também uma alternativa que traga benefícios econômicos para a indústria brasileira.

Nesse trabalho, foi investigada a reciclagem mecânica do resíduo industrial de Polietileno Reticulado (PEX), utilizado, atualmente, em larga escala em indústrias de rotomoldagem para fabricação de tanques de combustíveis para empresas do setor agrícola e automobilístico. O PEX, por se tratar de um polímero termofixo apresenta limitações em seu processo de reciclagem. Muitos estudos já foram realizados com o intuito de tornar a reciclagem do PEX uma alternativa viável em escala industrial, tais como a sua conversão por pirólise em óleos ou ceras, ou a pulverização desse para ser utilizado como carga e preenchimento de gramas sintéticas ou playgrounds. Porém, todas as pesquisas encontraram dificuldade referente à viabilidade financeira do processo.

Com isso, o refugo do ciclo produtivo desses tanques foi submetido ao processo de moagem e posteriormente foi reprocessado por três vias diferentes, injeção, moldagem por compressão e extrusão por compressão (RAM Extrusion). Após analisou-se as propriedades resultantes em cada processo e a partir disso, tentou-se encontrar aplicações para o PEX reciclado.

Tendo em vista que após a reciclagem, o produto apresentou boas propriedades finais, uma empresa de máquinas agrícolas, adotou o processo de reciclagem e encontrou uma aplicação adequada para o PEX reciclado. Com isso, a empresa enxergou a possibilidade de evitar a queima do polímero e ainda contribuir de maneira sustentável para a indústria transformadora, pois um material que antes era queimado, agora é processado pela indústria local.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se notado um aumento considerável na quantidade de resíduos sólidos gerados principalmente nas grandes cidades. (1) Devido à versatilidade de muitos polímeros, eles, muitas vezes, são vistos como a principal razão do crescimento do volume de resíduos sólidos. Isso ocorre porque a demanda por materiais plásticos acompanha o aumento da população brasileira, que cresce cerca 2% ao ano, segundo dados do IBGE. (2) A Associação Brasileira de Plásticos (Abiplast) prevê que cada brasileiro consumirá cerca de 46kg de plástico somente no ano de 2015.

Os polímeros apresentam aplicação em diferentes segmentos, tais como, indústria alimentícia, indústria de eletrodomésticos, indústrias de automóvel e máquinas agrícola. Nesses segmentos são utilizados não apenas polímeros termoplásticos commodities, mas também muitos polímeros de engenharia. Estes apresentam propriedades diferenciadas, tais como resistência ao impacto, a tração e ao fogo. Para isso, precisam ter uma estrutura polimérica que suporte o aumento de solicitação.

Um dos polímeros de engenharia que vem se destacando em virtude de suas propriedades dielétricas, mecânicas e térmicas é o polietileno reticulado. Em função da rede tridimensional formada em virtude da reticulação, o polímero deixa de ser um termoplástico e passa a ser considerado um polímero termofixo. (5)

Os polímeros termofixos têm limitações relativas aos processos de reciclagem em função da estrutura de organização de sua cadeia. Em virtude disso, na maioria das vezes, todo o resíduo gerado no processo de fabricação é incinerado, o que gera gases prejudiciais ao meio ambiente, além de um alto custo de processo. (6)

A geração contínua de resíduos sólidos traz a tona muitos problemas ambientais. Um deles é referente à disposição desses resíduos no meio ambiente. Por isso, tópicos relacionados a diferentes formas de reciclagem estão sendo cada vez mais estudados. (3) Porém, a reciclagem de polímeros está bastante difundida para a parte de termoplásticos, enquanto que para termofixos não se encontram muitos estudos a respeito.

Pesquisas recentes realizadas pela Plastivida mostram que em 2011 existiam um total de 815 empresas recicladoras no Brasil, que praticam apenas a reciclagem mecânica, um número 10,4% maior quando comparado ao de 2010. Essas empresas juntas circulam cerca de R\$ 2.4 Milhões, gerando emprego para mais de 22 mil pessoas. Dentro desse cenário, tem-se mais de um milhão de toneladas de plástico que foi submetido ao processo de reciclagem mecânica somente em 2011, um aumento de 13% quando comparado aos números de 2010. Dentre os resíduos reciclados, os segmentos que apresentam maior representatividade são o segmento de utilidades domésticas (16,5%), o segmento da agropecuária (15%) e o segmento da indústria. Podem-se obter mais detalhes sobre os segmentos que contribuem para a atividade recicladora na Figura 1 abaixo. Apesar de a capacidade recicladora ter aumentado de 2010 para 2011, ainda tem-se cerca de 40% de capacidade ociosa dentro das indústrias recicladoras. Dentre as 815 empresas recicladoras, 460 comercializam apenas material plástico reciclado, ou seja, elas recebem o resíduo sólido pós consumo previamente separado e o transformam de maneira a torna-lo outro produto com valor agregado. Além dessas, existem 144 empresas de transformação que reciclam o próprio resíduo gerado no processo. Considerando os dados acima, tem-se que 68% do resíduo reciclado é de origem pós-consumo, sendo o restante de 32% proveniente de aparas da indústria.

Com isso, pode-se inferir que o mercado de reciclagem, principalmente aquela praticada durante o processo de transformação, terá um forte aumento de demanda daqui a poucos anos, o que desperta grande interesse econômico de empresários do setor, pois enxergam a reciclagem ou o reuso como uma oportunidade de expandir negócios. (4)

Dessa forma, torna-se importante o estudo sobre processos alternativos de reciclagem para reduzir a geração de resíduos e contribuir para o crescimento sustentável da indústria brasileira.

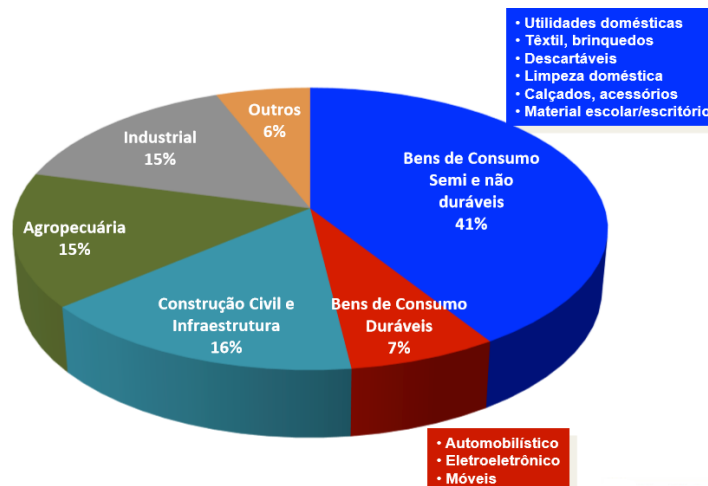


Figura 1: Divisão da atividade de reciclagem por Segmento

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Polietileno:

2.1.1 Estrutura Molecular:

Na sua forma mais simples, uma molécula de polietileno é constituída por uma longa espinha dorsal de um número par de átomos de carbono ligados de forma covalente com um par de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono, as extremidades da cadeia são terminadas por grupos metila, conforme figura 2 abaixo.

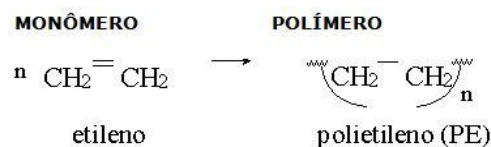


Figura 2: Estrutura molecular do Polietileno

As resinas de polietileno quimicamente puras consistem em alcanos de fórmula $C_{2n}H_{4n}$, onde n é o grau de polimerização, isto é, o número de monômeros de etileno que são polimerizados para formar a cadeia. Tipicamente, o grau de polimerização pode estar entre 100 até 250.000, o que equivale a pesos moleculares que variam de 1400 a mais de 3.500.000.

Polietilenos de baixo peso molecular (oligômeros), apresentam um grau de polimerização de 8 até 100. Nesse caso, são sólidos cerosos que não possuem as propriedades que normalmente são associadas aos plásticos. Quando o grau de polimerização for menor do que 8, os alcanos são gases ou líquidos a temperaturas e pressões normais. Moléculas de polietileno podem ser ramificadas em vários graus e conter pequenas quantidades de insaturação.

Existem muitos tipos de polietileno, todos possuindo essencialmente o mesmo esqueleto de átomos de carbono ligados de forma covalente com hidrogênios pendentes. As variações surgem principalmente a partir das ramificações que modificam a natureza do material, também através de defeitos que surgem na estrutura do polímero, como por exemplo, grupos vinil na extremidade da cadeia.

No estado sólido, ramificações e outros defeitos na estrutura da cadeia podem limitar o nível de cristalinidade de uma amostra. Cadeias que apresentam poucos defeitos tem um maior grau de cristalinidade, quando comparadas as cadeias que apresentam um maior número de defeitos. À medida que o empacotamento de regiões cristalinas se dá de forma mais efetiva do que em regiões não cristalinas, a densidade global de uma resina de polietileno aumenta de acordo com o grau de cristalinidade. Geralmente, quanto maior a concentração de ramificações, menor a densidade do sólido. As principais classes de polietileno são ilustradas esquematicamente na Figura 3 abaixo.

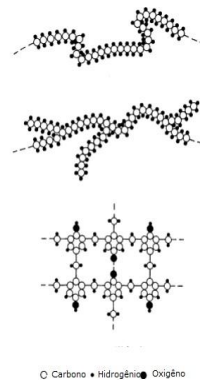


Figura 3: Principais classes de Polietileno

No estado sólido, o polietileno apresenta morfologia semicristalina, ou seja, o material contém algumas regiões que apresentam ordem de curto alcance normalmente associadas a regiões cristalinas, intercaladas com regiões com pouca ou nenhuma ordem de curto alcance, associadas a regiões amorfas. As regiões cristalinas estão dispersas entre regiões amorfas. As estruturas mais comuns compostas de regiões cristalinas e não cristalinas (amorfas) são chamadas de "esferulitas". Esferulitas são assim chamadas porque apresentam forma esférica, são lamelas crescendo radialmente a partir de pontos de nucleação. Uma representação esquemática de uma esferulita é mostrada na Figura 4. Dependendo da concentração de locais de nucleação, as esferulitas podem variar em tamanho desde alguns nanômetros até vários milímetros de diâmetro, pois elas são compostas de lamelas paralelas contendo região cristalina e amorfa. (7)

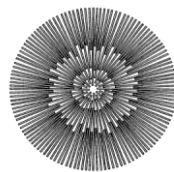


Figura 4: Representação Esquemática de uma Esferulita

2.2 Tipos de Polietileno:

2.2.1 Polietileno de alto peso molecular (PEAD):

É quimicamente o mais próximo da estrutura do polietileno puro. É constituído principalmente por moléculas lineares. A forma geral de polietileno de alta densidade é mostrada na Figura 5 abaixo.

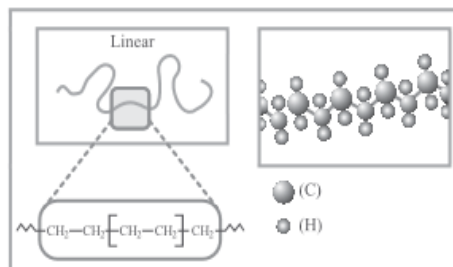


Figura 5: Estrutura Molecular de um Polietileno de alta densidade

Com um nível extremamente baixo de defeitos, essa classe de polietileno apresenta um alto grau de organização, o que resulta em um elevado grau de cristalinidade e consequentemente uma elevada densidade em relação a outros tipos de polietileno. A maior densidade do PEAD faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do Polietileno de baixa densidade (PEBD). Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta, proporcionando um processo a uma temperatura maior.

Resinas de polietileno de alta densidade tipicamente tem densidades de cerca de 0,94 a 0,97 g/cm³.

Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e consequentemente aumenta a rigidez do polímero.

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

Peças moldadas a partir de polietileno de alta densidade são materiais brancos opacos. (8)

2.2.2. Polietileno de baixo peso molecular (PEBD):

Polietileno de baixa densidade é assim chamado porque apresentam concentrações significativas de ramificações que atrapalham o processo de cristalização, resultando em relativamente baixas densidades. As ramificações consistem principalmente de grupos etila e butila. Uma representação simplificada da estrutura de baixa densidade de polietileno é mostrada na Figura 6 abaixo. Ramificações de cadeia longa podem ocorrer em intervalos aleatórios ao longo do comprimento da cadeia principal. As resinas de polietileno de baixa densidade normalmente possuem densidades na faixa de 0,90-0,94 g/cm³.

Itens moldados a partir de polietileno de baixa densidade são geralmente translúcidos.

Propriedades como tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boa processabilidade são marcantes no PEBD. (7)

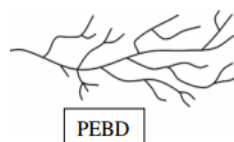


Figura 6: Representação esquemática do Polietileno de baixa densidade

2.2.3 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM):

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco. Apresenta boas propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência a stress-cracking, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. Além disso, apresenta alta biocompatibilidade e é bastante utilizado na área médica principalmente em implantes ósseos, tais como substituição da articulação do quadril.

Por apresentar alto peso molecular e, portanto alta densidade e viscosidade, o PEUAPM é normalmente processado por extrusão por compressão (RAM Extrusion) e moldagem por compressão pois ambos apresentam baixo cisalhamento evitando a degradação do polímero.
(9)

2.2.4 Polietileno Reticulado (PEX):

O polietileno reticulado surge a partir de modificações químicas nas cadeias. Essas modificações resultam em ligações covalentes de cadeias adjacentes, ocasionando a formação de uma rede tridimensional, que torna o polietileno um polímero termofixo. Uma representação esquemática do polietileno reticulado é mostrada na Figura 7 abaixo.

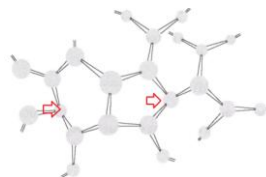


Figura 7: Representação da cadeia do Polietileno Reticulado

Ligações cruzadas podem incluir tanto ligações carbono-carbono diretas ou ligações chamadas de ponte, como siloxanos. As ligações cruzadas ocorrem em intervalos aleatórios ao longo da cadeia, e a sua concentração também pode ser variada. As ligações cruzadas

dificultam a cristalização do polímero, sendo assim, a densidade do PEX é menor do que a densidade da resina de origem.

O efeito da reticulação ocasiona a formação de uma rede de gel de cadeias interligadas. A rede é insolúvel, mas pode ocorrer o inchamento através de solventes orgânicos. As propriedades do polietileno reticulado dependem muito a resina de base e do grau de reticulação.

Um atributo chave do polietileno reticulado é que ele não flui quando aquecido acima da sua temperatura de fusão cristalina. Normalmente, quando o polietileno é aquecido a temperaturas elevadas, o material torna-se um líquido viscoso. O polietileno reticulado fundido vai amolecer e ceder, mas não terá fluxo. Esta propriedade é muito importante para a aplicabilidade do polietileno em áreas onde se necessita de altas temperaturas de serviço em curto prazo. O desenvolvimento do processo de reticulação levou à utilização do polietileno em muitos mercados. Uma importante aplicação do polietileno reticulado está em isolamento de cabos elétricos de alta tensão onde as sobrecargas transitórias podem gerar calor suficiente para derreter coberturas de polietileno convencionais. (10) (5)

Segue abaixo Figura 8 com alguns exemplos de produtos de polietileno reticulado.



Figura 8: Produtos fabricados a partir de Polietileno Reticulado

2.2.4.1 Reticulação:

A reticulação ocorre quando as cadeias adjacentes tornam-se covalentemente ligadas. Essa ligação pode ser diretamente através de ligações carbono-carbono, ou indiretamente através de um grupo formador de ponte. O polietileno pode ser reticulado em graus diferentes, variando de ligações isoladas ligando uma pequena proporção de pares de cadeias adjacentes a ligações de múltiplas cadeias adjacentes, as quais se ligam a toda amostra em uma única rede interligada. A porção da amostra incorporada na rede é insolúvel, embora, por conter certo grau de volume livre, pode ser inchada por alguns solventes orgânicos em altas temperaturas. A rede insolúvel é muitas vezes denominada como um “gel” e o material remanescente é conhecido como “sol”. Dependendo do grau de reticulação, a massa fracionada de moléculas incorporadas na rede (o teor de gel) pode variar de 0% a 100 %. Os produtos de ligação cruzada que contêm proporções significativas de gel são conhecidos como Polietileno Reticulado (PEX). Naturalmente, as propriedades de uma amostra constituída por uma única molécula grande, altamente ramificada são muito diferentes das de uma amostra constituída por uma multiplicidade de moléculas de polietileno comuns. As propriedades físicas de uma rede de ligação cruzada dependem da duração média dos segmentos moleculares entre ligações cruzadas. O grau de ligação cruzada é normalmente descrita em termos de densidade de ligações cruzadas, isto é, quanto menor for o segmento molecular médio entre as ligações cruzadas, maior é a densidade de ligações cruzadas. Mesmo uma baixa densidade de ligação transversal pode ter efeitos profundos sobre as propriedades de uma amostra, em especial no estado fundido. Dado o efeito pronunciado de reticulação nas propriedades do polietileno, pode ser visto como altamente vantajoso ou desvantajoso, dependendo da utilização a que se destina o material.

2.2.4.1.1 Mecanismos de Reticulação:

Os métodos utilizados para reticular o polietileno podem ser classificados em dois tipos de processos:

- a) Método que ocorre através da formação de ligações covalentes diretamente entre os átomos de carbono de cadeias adjacentes,
- b) Método que ocorre através da formação de ligações entre as cadeias adjacentes através de uma pequena ponte química.

A primeira categoria (a), invariavelmente, prossegue por meio de um processo de radical livre, normalmente peróxido ou radiação de alta energia, enquanto que o segundo método (b) geralmente envolve a hidrólise ou a condensação de espécies previamente enxertadas na estrutura de polietileno, normalmente pontes de silanos.

Reticulação via Radical Livre:

Método que ocorre quando um átomo de hidrogênio ligado ao esqueleto de uma molécula de polietileno é removido, deixando para trás um macro radical altamente reativo. Na ausência de oxigênio absorvido, o macro radical e suas espécies associadas podem submeter-se a reações conforme mostradas na Figura 9. Macros radicais podem reagir uns com os outros para formar ligações covalentes carbono – carbono.

Ligações cruzadas com outras espécies de radicais disponíveis, ou com elétron não emparelhado podem migrar, seja intra ou intermolecularmente, através de transferência de hidrogênio a partir de átomos de carbono adjacentes. Onde há uma abundância de oxigênio absorvido em relação ao fluxo de energia, a degradação por oxidação pode ocorrer significativamente em conjunto com a reticulação, cross-linking. A ligação cruzada sob vácuo diminui as consequências do processo de degradação. Naturalmente, a presença de captadores de radicais (antioxidantes primários) inibe o processo de reticulação. Os radicais necessários para o processo de cross-linking podem ser gerados por clivagem de ligações carbono-

hidrogênio, diretamente sob a influência de irradiação de alta energia ou indiretamente através de abstração de hidrogênio por outro radical livre.

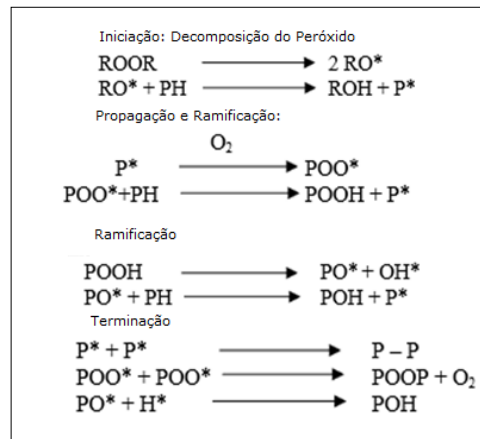


Figura 9 – Mecanismo de Reticulação via Radical Livre.

Muitas moléculas orgânicas se decompõem para gerar radicais livres que podem propiciar o desaparecimento de átomos de hidrogênio do polietileno, ocasionando o início do processo de cross-linking. Iniciadores como peróxidos orgânicos são a classe geradora de radicais livres mais comumente usados. Alguns iniciadores de peróxido utilizados são apresentados na Figura 10 abaixo. Grupos peróxido decompõem-se sob a influência do calor e formam um par de radicais “oxi”, cada um pode capturar um átomo de hidrogênio a partir de uma molécula de polietileno, conforme mostrado na figura 11 abaixo. (11)

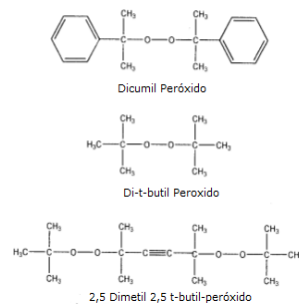


Figura 10: Peróxidos mais utilizados para reticulação de Polietilenos.

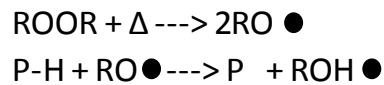


Figura 11: Reação de decomposição do peróxido

Uma vez que a reação requer dois elétrons desemparelhados em cadeias adjacentes para formar uma ligação transversal, teoricamente cada grupo peróxido pode gerar uma ligação transversal. Na prática, uma eficiência que se aproxima de 100 % pode ser conseguida no PEBD. A eficiência da ligação cruzada para o polietileno linear é cerca de 80 %. Os fatores que afetam a eficiência da ligação cruzada incluem a presença de antioxidantes, a concentração de oxigênio absorvido, o nível de ramificação, e a presença de insaturação. Antioxidantes primários podem varrer os radicais peróxidos antes que eles tenham a oportunidade de capturar átomos de hidrogênio do polímero. A presença de oxigênio absorvido conduz a cisão da cadeia, à medida que a taxa de degradação é controlada pela velocidade à qual o oxigênio pode difundir-se na amostra, a rápida decomposição do iniciador vai diminuir a probabilidade de cisão de cadeia. Baixos níveis de ramificação parecem aumentar a eficiência da reticulação, mas altos níveis promovem a cisão da cadeia, são fatores competitivos na reação. A temperatura é elevada o suficiente para a reticulação ocorrer dentro de um período razoável de tempo. O tempo é crucial, se uma resina permanece demasiado tempo no interior da extrusora a uma alta temperatura, a sua viscosidade pode aumentar até que seja impraticável (em casos extremos, o parafuso de extrusão pode mesmo ter de ser removido para a limpeza) . Por outro lado, para produzir de maneira economicamente viável, é necessário uma alta temperatura e um curto tempo de residência na etapa de reticulação. À medida que a temperatura de cura é aumentada, a proporção de cisão para reações de reticulação aumenta. A eficiência do peróxido na reticulação pode ser melhorada com o auxílio de vários coagentes que inibem a cisão da cadeia. Exemplos de tais aditivos incluem triacrilato de pentaeritritol e isocianurato de trialilo. O seu efeito é mais pronunciado quando eles são usados em combinação com níveis baixos de agentes de reticulação de peróxido. Comercialmente, o Polietileno é reticulado a partir do processo de extrusão e é bastante utilizado no processo de rotomoldagem.

No processo de extrusão, a resina e o iniciador são misturados e elevados à temperatura de formação do retículo no interior da extrusora. A mistura é moldada no interior da matriz, enquanto a sua temperatura é elevada o suficiente para que o iniciador possa se decompor rapidamente. O tempo de cura é determinado pela meia-vida do iniciador. O produto extrudado passa pelo processo de cura a uma taxa que permita a decomposição de praticamente todo o iniciador, formando as ligações cruzadas. Este processo é utilizado para a fabricação de produtos tais como tubos de paredes espessas e cabos fortemente isolados utilizados na rede elétrica (por co-extrusão sobre um núcleo de cobre), além de artigos ocos, tais como tanques de armazenamento de químicos, caiaques e tanques fabricados a partir de rotomoldagem. O polietileno utilizado na rotomoldagem consiste em um pó que tenha sido previamente infundido com uma solução de peróxido que contenha solvente volátil. Depois que o solvente é removido, permanece a mistura entre o polímero e o iniciador. (10)

2.2.4.1.2 Efeitos da Reticulação:

O polietileno é geralmente reticulado por uma ou mais das três finalidades abaixo:

- a) Melhorar a sua estabilidade dimensional a temperaturas elevadas.
- b) Melhorar a sua resistência ao impacto.
- c) Reduzir a propagação de trincas.

No primeiro caso, o objetivo é o de evitar a deformação acima do ponto de fusão, mas também em circunstâncias em que a fluência excessiva abaixo do ponto de fusão seria prejudicial. Além disso, a reticulação influencia nas propriedades de tração, medidas a temperatura ambiente. Quando uma amostra é reticulada e em seguida é ligeiramente deformada à temperatura ambiente, essa deformação ocorre de uma forma dúctil. Se for posteriormente aquecido acima da sua temperatura de fusão irá retrair para as suas dimensões originais. Esta propriedade é explorada para encapsular conexões em dispositivos elétricos. Em temperaturas abaixo do ponto de fusão, cross-linking serve para limitar o stress-cracking

(fratura frágil de um material quando ele é submetido a uma deformação e também a um fluido prejudicial) e fluência.

No segundo e no terceiro caso, a resistência ao impacto é aumentada em função do grau de reticulação das cadeias, que propiciam uma diminuição da cristalinidade do polietileno e com isso um conseqüente aumento da região amorfa, que contribui para a absorção de impacto do material e a não propagação de trincas, em função volume livre que essa região apresenta. Quando o grau de reticulação é elevado, todos os vestígios de cristalinidade podem ser removidos, resultando na criação de um material completamente amorfo. Com isso, pode-se inferir que a morfologia do polietileno semicristalino muda gradualmente à medida que o seu grau de reticulação aumenta.

Tendo em vista todas as formas e estruturas que o polietileno pode ser encontrado, a principal qualidade dele certamente está em seu equilíbrio de propriedades físicas no estado sólido e sua inércia química. Estas qualidades, em combinação com o seu baixo custo e facilidade de processamento o tornam um material bastante versátil sendo utilizado para uma grande variedade de processos. (7)

Tabela 1: Propriedades mais utilizadas para seleção de Polietileno

Propriedades	PEBD	PEAD	PEUAPM	PEX
Densidade (g/cm ³)	0,915 - 0,935	0,94 - 0,97	0,930 - 0,935	Propriedades variam de acordo com a Resina base
Módulo de Tração	200	1270MPa	680 MPa	
Tensão de Tração na deformação (50mm/min)	20%	50-900%	200-500%	
Resistencia ao Impacto Charpy			130KJ/m ²	
Resistencia ao Impacto Izod	35J/m	45J/m		
Dureza Shore D	44-50	63	67	

Considerando os 4 tipos de polietileno mencionados acima, pode-se utilizar a tabela 1 abaixo para selecionar a melhor aplicação para cada tipo de polietileno. (12)

2.3 Processamento do Polietileno:

2.3.1 Extrusão

O processo de extrusão consiste, basicamente, de um parafuso que é utilizado com os sólidos granulados e fundidos viscosos a temperaturas elevadas. O parafuso apresenta três propósitos:

- a) Fundir o material.
- b) Homogeneizar a mistura.
- c) Transportar a resina até a matriz conformadora.

O material fundido é emburrado para a matriz conformadora e então, pode ser moldado em uma variedade de formas para obtenção de produtos finais. No processo de extrusão é possível ter controle do comprimento e altura do produto final, mas não é possível controlar a espessura do mesmo. (13) Segue abaixo na Figura 12 um esquema contendo os principais componentes de uma extrusora:

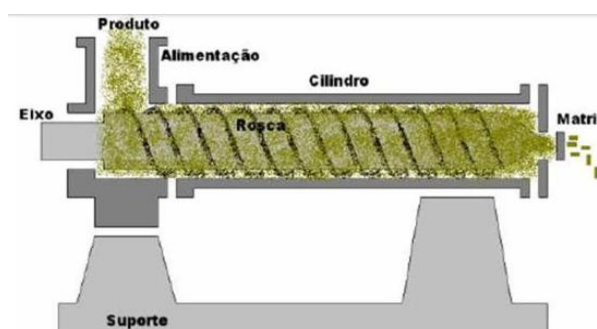


Figura 12: Principais Componentes de uma Extrusora

2.3.2 *RAM Extrusion* (Extrusão por Compressão):

O processo de *RAM Extrusion* é bastante utilizado para os Polietilenos que apresentam alto peso molecular, tais como PEUAPM e PEX, pois o processo apresenta baixo cisalhamento, evitando a degradação do polímero. Normalmente, a matéria prima deve ser introduzida na forma de pó e deve ser continuamente alimentada na extrusora. A máquina de extrusão em si, consiste essencialmente de um funil, que permite que o pó seja direcionado para uma câmara aquecida receptora, um pistão (*RAM*) que apresenta movimento horizontal, uma matriz aquecida e uma saída. Dentro do extrusora, a resina é mantida sob pressão não só pelo êmbolo, mas também pela pressão de retorno da mesma no seu estado fundido. A pressão de retorno é causada por forças de atrito da resina fundida contra a superfície da parede da câmara aquecida, uma vez que ela é forçada a passar pela matriz conformadora. Após a saída do produto, ele é lentamente resfriado.

Uma ampla gama de dimensões de placas e tubos pode ser atingida através da *RAM Extrusion*, conforme Figura 14.

É bastante utilizado para fabricação de produtos voltados para a área da medicina, tais como implantes que eram feitos de materiais cerâmicos e agora são fabricados a partir de polímeros de alto peso molecular, tais como PEUHMW e PEX. (9)

A Figura 13 ilustra todos os componentes que constituem o processo de *RAM Extrusion*.



Figura 13: Pontos principais do processo de *RAM Extrusion*



Figura 14: Produtos Fabricados a partir de Polietileno

2.3.3 Injeção:

A moldagem por injeção envolve a introdução do polímero fundido no interior de uma cavidade de um molde, onde ele é conformado. Pode ser fabricada uma ampla variedade de produtos, incluindo baldes, caixas, utensílios domésticos, brinquedos, banheiras e até potes de margarina.

Os equipamentos usados na moldagem por injeção encontram-se ilustrados na Figura 15. Uma extrusora é usada para fundir e homogeneizar a resina, bombeando-o para um reservatório onde depois será utilizado para preencher o molde. Quando a resina fundida acumulada é suficiente para preencher o molde, o parafuso para de rodar e é empurrado para frente, injetando polímero em um molde fechado. Uma vez que o molde está cheio, a pressão é mantida para resfriar solidificar a resina; isto minimiza que o produto sofra encolhimento e mantêm então as três dimensões definidas. Depois de o polímero ter sido solidificado, o molde é aberto e remove-se o produto final. (14)

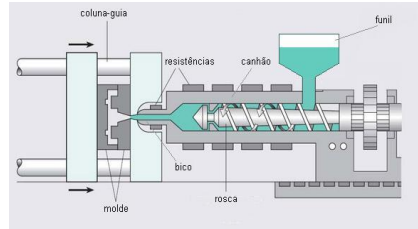


Figura 15: Componentes do processo de moldagem por injeção

Além do processo de injeção descrito acima, também há o processo de injeção-sopro, em que além do molde de injeção, tem-se um bico de injeção de ar, que injeta ar em uma pré forma previamente injetada (Figura 17) ou em um Parison, formado no processo de extrusão. O processo de injeção sopro é bastante utilizado para fabricação de peças com geometria oca, conforme Figura 16 abaixo. (7)

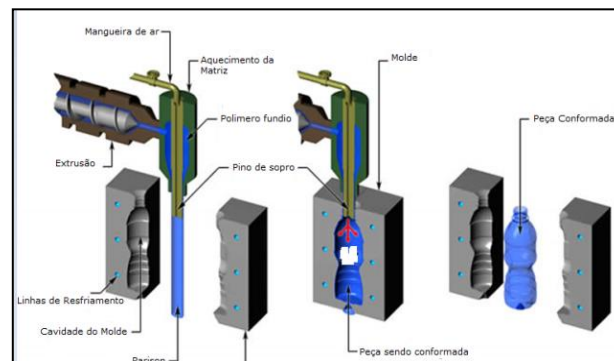


Figura 16: Etapas do processo de Injeção-Sopro



Figura 17: Pré-forma utilizada no Processo Injeção-Sopro

2.3.4 Rotomoldagem:

No processo de rotomoldagem, uma quantidade pré-definida de resina, que deve estar na forma de pó ou na forma líquida, é introduzida em um molde fechado. O molde então sofre rotação contínua através de seu eixo horizontal e vertical a fim de distribuir uniformemente o material na sua cavidade interna. O molde, enquanto rotacionado, é introduzido em um forno onde a temperatura deve proporcionar a fusão do polímero. Ainda sob o movimento de rotação, o molde é levado para uma área de resfriamento, onde ele deve ser resfriado lentamente e a peça solidificada. Após, o molde pode ser aberto e a peça retirada.

A rotomoldagem é um processo que pode ser realizado a baixas pressões. O molde é normalmente fabricado a partir de alumínio fundido, o que garante uma boa condução de calor a um custo relativamente baixo quando comparado aos moldes utilizados em outros processos.

PEAD, PEX e PVC são as resinas mais utilizadas nesse processo.

Este processo produz médias e grandes peças ocas, tais como tanques de armazenamento de produtos químicos, contentores de lixo e caiaques. Dentre os tanques de armazenamento de produtos químicos, têm-se os tanques utilizados para armazenar combustíveis que são fabricados a partir de polietileno, e caso apresentem tamanho grande e aplicação complexa, são fabricados a partir de PEX. Isso porque o PEX apresenta boa resistência ao calor (evita combustão do tanque), boa resistência ao impacto a baixas temperaturas e boa resistência ao stress-cracking. (13)

A Figura 18 abaixo ilustra as etapas do processo de Rotomoldagem.

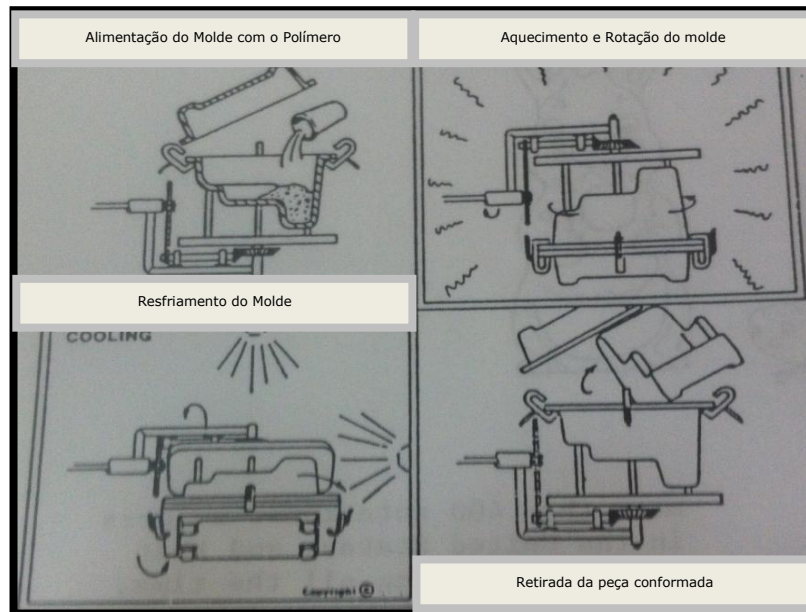


Figura 18: Processo de moldagem por Rotomoldagem

2.3.5 Moldagem por compressão térmica.

A moldagem por compressão é uma técnica relativamente simples e de baixo custo. Consiste em introduzir na cavidade fêmea do molde certa quantidade pré-determinada de resina, seja ela na forma de pó ou grânulos, para ser posteriormente submetida a uma pressão através de um pistão e conseqüentemente ocorre o fechamento do molde, através de uma cavidade macho. A pressão e a temperatura a serem aplicadas dependem da resina utilizada e do tamanho da peça a ser conformada. Depois que o molde é fechado e o ciclo de processo finalizado, o molde então é resfriado e a peça ejetada. (15)

Segue abaixo figura 19 exemplificando esse processo.

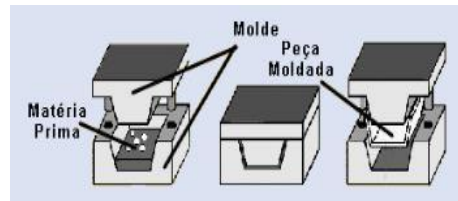


Figura 19: Processo de moldagem por compressão

2.4 Reciclagem e Eliminação de Resíduos.

Nos últimos 50 anos, o desenvolver do conhecimento sobre a interação do homem com a natureza, a capacidade de recursos materiais/energéticos do planeta, o aumento do volume de resíduos e sua destinação, a transformação do meio físico e a perspectiva de crise energética e de água potável, entre outros tópicos, propiciaram uma nova visão para os problemas que relacionam os resíduos e a natureza. (2) Os resíduos são subprodutos de uma sociedade altamente industrializada e por isso devem ser tratados de modo a ter um fim que não prejudique o meio ambiente. Dentre os resíduos, têm-se os resíduos plásticos, que por apresentarem inúmeras aplicações, como embalagens, indústria civil, medicina, eletrônicos, indústria automotiva e indústria aeroespaciais, também apresentam grandes volumes e pequenas densidades (ficam sobre a superfície de rios e lados) possuem maior visibilidade dentre os outros resíduos. (16)

Com isso, a disposição dos materiais plásticos é um problema que a indústria de polímeros deve enfrentar. Conseqüentemente, há o interesse contínuo em reciclar os resíduos de plástico de forma eficiente de modo a gerar novas oportunidades de negócios e também contribuir para desmistificar o produto reciclado frente à sociedade. (17) (18) Portanto, está sendo cada vez mais estudadas diversas maneiras de reciclar os resíduos plásticos.

Segundo relatório “Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos” do IPEA de 2012, se compararmos a quantidade em toneladas de resíduos plásticos com os resíduos de aço, pode-se inferir que o consumo per capita de plásticos é da mesma ordem de grandeza que o consumo de aço per capita, porém, considerando a baixa densidade do plástico, pode-se

inferir que o volume de resíduos de plástico seja bastante superior ao volume de aço. Segue abaixo tabela 2 e 3 para corroborar as informações citadas. (19)

Tabela 2: Consumo aparente de aço nos anos de 2005, 2006, 2007 e 2008.

Consumo aparente de aço					
	Unidade	2005	2006	2007	2008
Consumo aparente	1 mil t	19.851,6	20.249,7	24.989,5	27.192,3
Embalagens	1 mil t	936	873	891	886
Embalagens por habitante	kg/hab.	5,1	4,7	4,7	4,7

Fonte: Datasus e Brasil (2010d).
 Elaboração dos autores.

Tabela 3: Consumo aparente de plástico nos anos de 2005, 2006, 2007 e 2008.

Consumo aparente do plástico					
	Unidade	2005	2006	2007	2008
Consumo aparente	1 mil t	4.174	4.483	4.987	5.391
PEAD	1 mil t	691,8	776,1	662,0	...
PEBD	1 mil t	545,3	542,0	573,5	...
PET	1 mil t	495,3	449,2	544,1	...
PP	1 mil t	1.070,0	1.116,8	1.214,5	...
OS	1 mil t	289,4	321,5	352,5	...
PVC	1 mil t	682,3	625,5	804,4	...
Embalagens	1 mil t	605	650	723	782
Embalagens por habitante	kg/hab.	3,3	3,5	3,8	4,1

Fonte: Abiplast (2010), Abiquim (2008), Abrelpe (2010) e Datasus.
 Elaboração dos autores.

Obs.: eventuais diferenças no consumo aparente total e no somatório das resinas se devem a variações nas diferentes fontes de informação.

Ainda segundo relatório do IPEA, os produtos plásticos são aqueles com menor taxa de reciclagem. Dentre os inúmeros polímeros existentes o PET (Politereftalato de etileno) é um dos mais reciclados, apresentando taxa de reciclagem pós-consumo de 60%, o PEBD fica em segundo lugar com taxa de 20%. Segue tabela 4 abaixo com as diferentes resinas e suas diferentes taxas de reciclagem. Com isso, pode-se constatar que a reciclagem de produtos plásticos deve ser explorada de forma mais agressiva para que todos os produtos consumidos sejam destinados de forma a contribuir para o crescimento sustentável da economia e do meio ambiente. (19)

Tabela 4: Taxa de reciclagem dos polímeros *commodities* nos anos de 2005, 2006 e 2007.

Reciclagem de plástico				
	Unidade	2005	2006	2007
Resíduo reciclado	1 mil t	860,0	914,0	962,0
Industrial	1 mil t	335,4	402,2	375,2
Pós-consumo	1 mil t	455,1	511,8	592,0
PEAD	1 mil t	51,9	...	72,0
PEBD	1 mil t	89,9	...	112,0
PET	1 mil t	244,4	...	289,0
PP	1 mil t	32,6	...	53,0
PS	1 mil t	18,4	...	31,0
PVC	1 mil t	9,7	...	22,0
Outros	1 mil t	77,6	...	7,8
Taxa de reciclagem	%	20,6	20,4	19,3
Taxa de reciclagem industrial	%	8,0	9,0	7,5
Taxa de reciclagem pós-consumo	%	12,9	11,4	11,8
PEAD	%	7,5	...	10,9
PEBD	%	16,5	...	19,5
PET	%	49,3	...	53,1
PP	%	3,1	...	4,4
PS	%	6,4	...	8,8
PVC	%	1,4	...	2,7

Fonte: Abiplast (2010), Abiquim (2008), Datasus e Plastivida (2005; 2008).
 Elaboração dos autores.

A reciclagem do plástico pode ser realizada de diversas formas conforme explica a figura 20 abaixo.

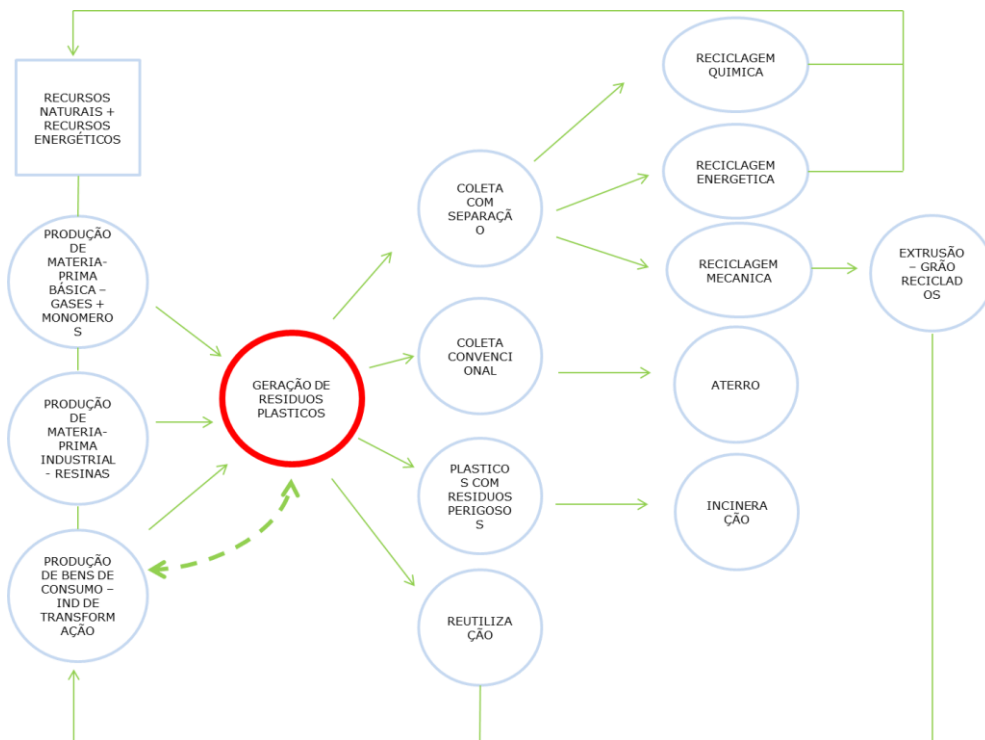


Figura 20: Representação esquemática do ciclo da cadeia dos plásticos

Nesse capítulo, a reciclagem energética, química e mecânica serão as de interesse.

2.4.1 Reciclagem Energética:

A reciclagem energética busca a combustão completa do plástico a ser incinerado com o objetivo de recuperar a energia do polímero, em unidades semelhantes a usinas termelétricas, que são normalmente abastecidas com carvão, óleo ou gás natural. A combustão é realizada com excesso de oxigênio, de forma a levar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos desejados: dióxido de carbono, vapor de água e energia. A energia gerada normalmente alimenta o próprio sistema e ainda pode sobrar para ser armazenada, distribuída e vendida.

A reciclagem energética tem suas vantagens e desvantagens. Como vantagem cita-se o fato de que todos os polímeros poderiam estar misturados, não necessitando de uma separação

prévia. Além disso, a capacidade calorífica dos plásticos, derivados do petróleo, é relativamente alta. Por outro lado, as desvantagens seriam, como no caso do diesel, com os plásticos a combustão não seria 100% completa, gerando dessa forma subprodutos que são gases poluentes que necessitariam de filtros prévios antes de serem lançados ao meio ambiente. Além dessa dificuldade, ocorrem os entraves de custos e tecnologia do processo, que podem ser somados aos problemas relacionados com a matéria prima, que deve estar:

- Em grandes quantidades, para evitar o desligamento dos incineradores e a custosa necessidade de ligá-lo posteriormente;
- Separada (eventualmente até por tipo de plástico) moída, limpa e seca, para não influenciar a potência dos reatores.

A planta de incineração de resíduos plásticos deve prever sistemas de antipoluição, como qualquer outra incineração deve ter, porém, a eficiência do sistema é normalmente proporcional aos custos. A alternativa da reciclagem energética eliminaria o plástico utilizado, sem permitir sua participação em um novo ciclo produtivo.

Mais de 30 países, como Alemanha, Dinamarca, Japão, entre outros, empregam em larga escala a reciclagem energética (*waste to energy* é o termo empregado para esse tipo de reciclagem). Atualmente, cerca de 150 milhões de ton/ano de lixo urbano são destinados em mais de 850 instalações de combustão com geração de energia elétrica ou térmica, todas perfeitamente adequadas às mais rígidas normas ambientais. Com isso, são gerados mais de 10.000MW de energia elétrica e térmica.

Atualmente, no Brasil, existe apenas um projeto experimental na área, desenvolvido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ: a Usina Verde, que produz energia elétrica, mas apenas para consumo próprio. Segundo ambientalistas envolvidos nesse projeto, países que adotam esse processo, além de criar novas matrizes energéticas, conseguem reduzir substancialmente o volume de seus resíduos urbanos. (20) (17)

Os materiais plásticos, principalmente os termofixos são produtos de polimerização em que ocorre a formação de elevado número de ligações cruzadas. Quando amolecidos, pela ação do calor e resfriados, endurecem irreversivelmente, conferindo-lhes características de extrema rigidez e impossibilitando sua reciclagem. O poder calorífico do plástico, por ser derivado de petróleo, é equivalente ao do óleo diesel e superior ao do carvão mineral, conforme tabela 5 abaixo. (17)

Tabela 5: Tabela comparativa do poder calorífico dos principais combustíveis.

Material	Poder Calorífico (cal/g)
Lenha	2.500-3000
Serragem	2.500
Carvão Mineral	5.000-7000
Óleo Diesel	10.600
Cana de Açúcar	2.300

2.4.2 Reciclagem Química:

A reciclagem química também pode ser classificada como reciclagem terciária, segundo ASTM. Nela, tem-se a despolimerização do plástico, ou seja, ao nível das ligações químicas é promovida a decomposição química controlada do material, tendo assim produtos, tais como: oligômeros, monômeros e substâncias de baixa massa molar que posteriormente poderão ser submetidos a novos processos de polimerização, processamento, industrialização e utilização.

Para conceber processos rentáveis de reciclagem química de resíduos plásticos, sua separação dos outros tipos de resíduos é necessária. Ou seja, é muito comum que antes de ocorrer a reciclagem química sejam empregadas as seguintes técnicas para melhorar o processo:

1. O resíduo plástico deve ser separado;
2. Após deve ser submetido à moagem;

3. Lavagem,

4. Secagem - a água contida no resíduo pode baixar a potência do reator.

Após o uso das técnicas acima mencionadas, segue-se com a reciclagem química. (1)

Ela divide-se em duas etapas, a Termólise e a Solvólise, conforme figura 21 abaixo.

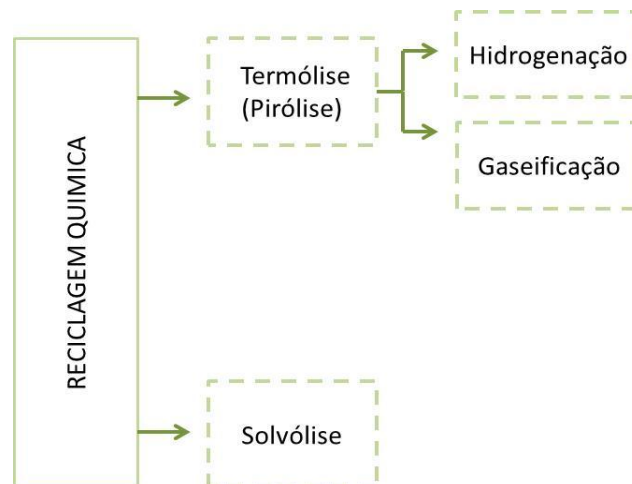


Figura 21: Etapas da Reciclagem Química

Na etapa de termólise, a base de despolimerização é a utilização de calor (aprox. de 400°C a 800°C). O produto é obtido na forma líquida. O polímero na forma líquida pode seguir duas etapas distintas. Uma delas, a etapa de gaseificação, onde o líquido é transformado em um gás sintético à base de monóxido de carbono e hidrogênio. Na etapa de hidrogenação, o polímero na forma líquida passa por um processo de craqueamento com hidrogênio, visando obter um produto igualmente líquido, tal como gasolina e óleo diesel, com alto valor agregado.

Na etapa de solvólise, a base da despolimerização é a utilização de solventes. Nessa etapa o calor é usado somente até a temperatura de fusão do polímero, por essa razão a solvólise muitas vezes é sinônimo de reciclagem química.

2.4.3 Reciclagem Mecânica:

Esse tipo de reciclagem desenvolveu-se relativamente bem nas últimas décadas e tem capacidade de recolocar no mercado consumidor grande quantidade de material plástico reciclado, pois utiliza equipamentos e processos semelhantes aos da indústria transformadora de plásticos. (2)

Mesmo antes de o termo reciclagem estar em vigência como referência para a sustentabilidade, a reciclagem mecânica é responsável pela reciclagem industrial existente, na medida em que aproveita, durante o processo, sobras ou resíduos do mesmo, como galhos de injeção, aparas do processo de acabamento ou peças fora de especificação. Esses materiais podem ainda ser empregados na produção de outro produto em composição com ou sem a resina virgem, não havendo, nesse caso, perdas sensíveis de propriedades finais. A reciclagem mecânica pode ser realizada não só através da conversão de resíduos industriais, mas também dos resíduos pós-consumo.

A reciclagem mecânica é também conhecida como reciclagem física porque envolve uma série de etapas até que o produto final reciclado seja obtido. Essas etapas são utilizadas quando a reciclagem é feita através de resíduos pós-consumo. As etapas são: (a) Separação (b) Moagem (c) Lavagem (d) Enxague (e) Secagem (f) Transformação. (1)

A maioria dos polímeros sofre algum grau de degradação durante a sua reutilização, devido aos efeitos da temperatura, oxigênio, radiação ultravioleta ou ozônio. Portanto, polímeros reciclados apresentam propriedades e desempenho inferiores aos polímeros virgens, e por isso, são empregados em aplicações de baixa exigência.

Este tipo de reciclagem é mais comumente utilizada para termoplásticos, pois para os termofixos esse tipo de reciclagem se torna mais difícil em função da reticulação das cadeias.

Porém, há estudos recentes sobre a reciclagem mecânica de dois polímeros termofixos mais utilizados pela indústria, o poliuretano (PU) e o PEX. O poliuretano reciclado é na maioria das vezes utilizado como carga a serem incorporadas na resina virgem, processo

chamado de RRIM. Já o PEX, várias tentativas têm sido feitas para a sua reciclagem, como por exemplo:

1. Decomposição das ligações cruzadas (resultado da reticulação com silano) do PEBD através de uma solução de álcool supercrítico;
2. Redução do tamanho de grão do PEBD reticulado por moagem mecanoquímica,
3. Quebrar a reticulação do PEBD através micro-ondas.

No entanto, em todos esses estudos a resina reticulada foi o PEBD, não há registros de tentativas de reciclagem da resina reticulada tendo como resina base o PEAD. (10)

3. OBJETIVO:

Neste trabalho foi estudada uma alternativa de reciclagem da resina de Polietileno Reticulado (PEX) que apresentasse viabilidade técnica e econômica para a Indústria de transformação. Essa resina é bastante utilizada em indústrias de rotomoldagem e apresenta um consumo anual de mais de 300 toneladas. Diversas tentativas de reuso já foram realizadas, tais como incorporação do pó de PEX reciclado no asfalto e, também, a reinserção desse pó no próprio ciclo produtivo de rotomoldagem, porém ambas as tentativas esbarraram em entraves financeiros e técnicos.

3.1 Objetivos Específicos:

- Submeter à resina de PEX, formulação (grade) para rotomoldagem, a reciclagem mecânica;
- Processá-la através de três formas distintas, moldagem por compressão, moldagem por injeção e moldagem via *RAM Extrusion* (Extrusão por compressão);
- Comparar as propriedades mecânicas obtidas a partir desses três tipos de processamento com as encontradas em grades comerciais, por exemplo, o PEUAPM;
- A partir da análise das propriedades, encontrar aplicação para a resina reciclada.

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização física

4.1.1 Densidade

Nesse estudo foi realizada a medição da densidade de todas as amostras de Polietileno reticulado reciclado, chamado nesse trabalho como “PEX r”. As amostras analisadas estão detalhadas na tabela 6 abaixo.

Tabela 6: Amostras utilizadas na caracterização física.

Número	Amostra	Processos realizados
1	PEX virgem	Nenhum
2	Tanque de Combustível	Rotomoldagem
3	Pó	Moagem do refugo de produção dos tanques de combustível
4	Placa	Extrusão por compressão do pó (3)

As densidades das amostras de numero (1), (2) e (4) foram determinadas a partir do Método de Arquimedes. Já a densidade da amostra de numero (3) foi determinada através de Picnometria por se tratar de uma amostra em pó.

Método de Arquimedes

O principio de Arquimedes é bastante utilizado para determinar a densidade de sólidos com baixa porosidade. Esse método relaciona a massa do sólido com a massa de um volume igual de liquido deslocado. Considerando que o liquido em equilíbrio apresente peso igual a PL e empuxo igual a E. O sólido imerso nesse liquido, para manter as condições de equilíbrio, deve apresentar a seguinte relação: (21)

$$E = P_L = m_L \cdot g \quad \text{Equação 1}$$

Onde m_L é a massa do líquido e g é a medida da gravidade. Com isso pode-se reorganizar da seguinte forma:

$$m_L = d_L \cdot V_L \quad \text{Equação 2}$$

Onde d_L = densidade do líquido e V_L = volume do líquido deslocado. Substituindo a Equação (1) na (2), tem-se que:

$$E = d_L \cdot V_L \cdot g \quad \text{Equação 3: Formula do empuxo}$$

O peso do sólido é dado por:

$$P_s = d_s \cdot V_s \cdot g \quad \text{Equação 4}$$

Onde V_s e d_s são respectivamente o volume e a densidade do sólido. Admitindo que o sólido esteja completamente imerso no líquido e que o volume de líquido deslocado seja igual ao volume do sólido, tem-se que:

$$V_s = V_L = V \quad \text{Equação 5}$$

Assim nas equações (3) e (4) pode-se substituir V_L e V_S por V conforme equação (6) abaixo.

$$E \cdot d_s = P \cdot d_L \quad \text{Equação 6}$$

Como $d_L < d_S$ resulta que $P_S > E$. Como consequência o sólido fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada “peso aparente” (PAP), cuja intensidade é dada por:

$$P_{AP} = P_S - E \quad \text{Equação 7}$$

Substituindo E na equação (6) pela equação (7) tem-se que:

$$\begin{aligned} (P_S - P_{AP}) \cdot d_S &= P_S \cdot d_L \\ d_S &= \left(\frac{P_S}{P_S - P_{AP}} \right) \cdot d_L \end{aligned} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo dessa forma,

$$\begin{aligned} P_S &= m_S \cdot g \\ P_{AP} &= m_{AP} \cdot g \end{aligned} \quad \text{Equação 9}$$

Onde, m_S é a massa do sólido e m_{AP} é a massa aparente do sólido, ou seja, quando ele está completamente imerso. Substituindo a equação (9) na equação (8) tem-se que:

$$\boxed{d_S = \left(\frac{m_S}{m_S - m_{AP}} \right) \cdot d_L} \quad \text{Equação 10: Equação utilizada para determinação de densidade de sólido.}$$

Conforme equação (10) acima foi determinada as densidades para as amostras 1,2 e 4.

Segue abaixo figura 22 ilustrando o sistema montado para determinação de densidade a partir do método de Arquimedes.



Figura 22 – Sistema para medição de densidade pelo método de Arquimedes.

4.1.2 Picnometria

A densidade da amostra (3) foi determinada a partir de Picnometria, pois o método de Arquimedes se restringe materiais sólidos não porosos. O picnômetro, conforme ilustrado na figura 23 abaixo, deve ser previamente calibrado, ou seja, pesou-se cuidadosamente o picnômetro vazio e seco e anotou-se a sua massa. Utilizou-se um pedaço de papel para carregar o picnômetro. Após, foi adicionado o pó e álcool no picnômetro e em seguida pesou-se esse sistema. Esse procedimento foi realizado em triplicata e seguiu a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) MB-1160.



Figura 23: Picnômetro

Os resultados obtidos foram organizados conforme tabela 7 abaixo.

Tabela 7: Grandezas analisadas através de Picnometria.

Grandeza	Representação
Massa do picnômetro vazio(g)	m_{PV}
Massa (picnômetro + amostra) (g)	m_{PA}
Massa da Amostra	$m_A = (m_{PA}) - (m_{PV})$
Massa (picnômetro + amostra + alcool etilico)	m_{TOTAL}
Massa do Alcool	$m_{ALCOOL(ad)} = m_{TOTAL} - m_{PA}$
Volume do Alcool	$V_{ALCOOL} = m_{ALCOOL(ad)} / D_{ALCOOL}$
Volume da Amostra	$V_A = (V_P) - (V_{ALCOOL})$
Densida da Amostra	$d_A = m_A / V_A$

4.2 Índice de Fluidez (MFI)

A medida do MFI foi desenvolvida inicialmente por W. G. Oakes na Inglaterra, no inicio da produção comercial de polietileno. A intenção original era determinar um índice de processabilidade, fácil de ser obtido, para fins de controle de qualidade. O método é atualmente utilizado com este mesmo propósito, para uma grande variedade de termoplástico.

O procedimento para a determinação do MFI é descrito pela norma ASTM D 1238. Essa norma diz respeito à medida da taxa de fluxo de um polímero através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré-estipuladas de carga, temperatura e posição de um pistão no plastômero. O peso do polímero extrudado em 10 minutos de experimento é o índice de fluidez do polímero. (6)

A amostra de numero (3) foi a única que se determinou o índice de fluidez porque ela seria posteriormente processada. Os parâmetros utilizados foram temperatura igual a 190°C e peso igual a 2,16kg. Foram realizadas cinco medições do MFI da amostra (3) a fim de obter um resultado confiável para esse parâmetro.

Segue abaixo figura 24 representando o equipamento utilizado para determinar o MFI.



Figura 24: Equipamento utilizado para medição do MFI

Na figura 25 abaixo se pode observar a sequência realizada para determinação do MFI.

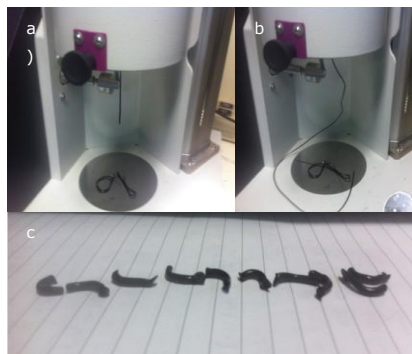


Figura 25: Fluidez do PEX reciclado em pó (a) e (b) amostras utilizadas para medição do MFI (c)

4.3 Caracterização térmica.

A caracterização térmica é um grupo de técnicas em que uma propriedade física de certo material é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a amostra (material) é submetida a um programa controlado de temperatura.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas de análise mais eficazes para a caracterização das propriedades físicas dos polímeros. O DSC permite determinar as capacidades de calor em ambos os estados sólidos e líquidos e temperaturas de transição de fase e a mudança de entalpia e entropia correspondente, bem como as alterações da capacidade calorífica. (22)

A análise termogravimétrica é uma técnica que consiste em investigar a variação da massa da amostra em determinada função da temperatura ou de tempo. Este método é útil para determinar a pureza e a quantidade de água na amostra, os conteúdos de carbono e orgânicos e também, para o estudo das reações de decomposição. O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição.

Neste trabalho a amostra de número (1), pó de PEX virgem, foi submetida aos ensaios de DSC e TGA com o objetivo de identificar temperatura de processamento, identificar a fusibilidade da amostra e a pureza da mesma.

4.4 Caracterização energética.

O ensaio de caracterização energética foi realizado a fim de avaliar a capacidade calorífica da amostra (2), tanque de combustível, pois em função de ser manufaturado a partir de PEX, polímero termofixo, uma das alternativas para a reciclagem é a reciclagem energética. O ensaio foi realizado a partir de uma amostra contendo 0,8g do tanque de combustível.

Foi utilizado um aparelho medidor de emissões de CO, CO₂ e umidade a fim de obter a quantidade de gases emitida pela queima. Além disso, a diferença de massa da amostra foi analisada para obtenção do calor gerado a partir da queima. A seguinte equação 11 foi utilizada para esse estudo.

$$Q = m.c.\Delta T$$

Equação 11: Calor gerado pela queima (J)

Onde Q é a quantidade de calor obtido através da queima (J), m é a variação da massa ocorrida no processo de queima (Kg), c é a capacidade calorífica do material (J/Kg.K) e T é a temperatura em Kelvin.

4.5 Caracterização mecânica.

A caracterização mecânica foi realizada a partir da conformação da amostra (3), pó resultante da moagem do refugo de produção do tanque de combustível, e a partir da usinagem da amostra (4), placa de PEX reciclado conformado via extrusão por compressão. O pó de PEX reciclado (amostra (3)) foi submetido ao processo de moldagem por injeção e por compressão térmica.

Além desses três grupos mencionados acima, PEX reciclado moldado por injeção, PEX reciclado moldado por compressão térmica e PEX reciclado moldado por *RAM Extrusion* (*extrusão por compressão*), tem-se mais uma placa manufaturada a partir do processo de *RAM Extrusion* com PEUAPM, que foi utilizada para comparação dos resultados obtidos.

Sendo assim, para a caracterização mecânica são considerados os seguintes grupos abaixo:

Tabela 8: Amostras utilizadas para caracterização mecânica.

Grupos	Processos
A	Moldagem por Compressão do pó reciclado (3)
B	Moldagem por Injeção do pó reciclado (3)
C	RAM Extrusion do PEUAPM - material para comparação
D	RAM Extrusion do pó reciclado (3)

O grupo A e o grupo C foram submetidos ao ensaio de flexão (ASTM D790). Todos os grupos foram submetidos aos ensaios de tração (ASTM D638), dureza (ASTM D2240) e impacto (ASTM D256).

Os parâmetros utilizados para o processamento do grupo A foram:

Tabela 9: Parâmetros utilizados na moldagem por compressão.

Temperatura de Amolecimento	150°C
Tempo de contato	5 min
Pressão	4 Ton
Tempo de pressurização	1 min

Os parâmetros utilizados para o processamento do grupo B foram:

Tabela 10: Parâmetros utilizados na moldagem por injeção.

Temperatura de Amolecimento	180°C
Tempo de residencia no cilindro	1min
Pressão de Injeção	500barr
Tempo de Injeção	10s
Tempo de Recalque	5s
Tempo de residencia no molde	1min
Temperatura do Molde	60°C

O processamento dos grupos C e D foi realizado em uma fábrica localizada em Caxias do Sul, sendo os parâmetros um item de confidencialidade da empresa.

Segue abaixo figura 26 ilustrando o processo de moldagem por compressão.

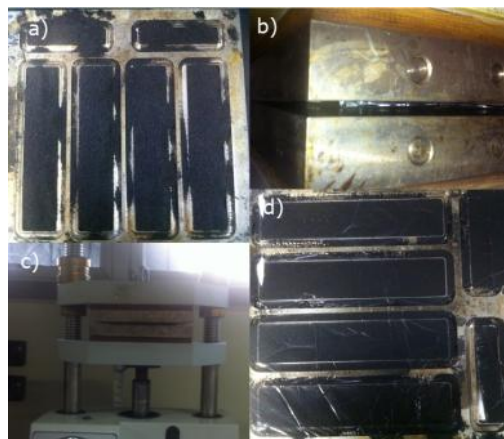


Figura 26: (a) pó inserido na cavidade fêmea (b) compressão do molde (c) prensa hidráulica utilizada (d) corpos de prova retirados da prensa

Segue abaixo figura 27 ilustrando a injetora utilizada no processo de moldagem por injeção, bem como os corpos de prova resultantes.

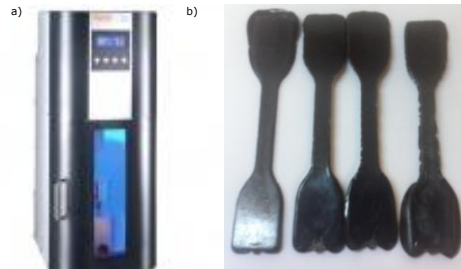


Figura 27: Injetora (a) utilizada na fabricação dos corpos de prova (b)

Como pode ser visto na figura 27 a injetora utilizada para conformar o pó reciclado é uma mini-injetora, e não apresenta a rosca que é normalmente utilizada nas injetoras de porte industrial. Sendo assim, o cisalhamento ao qual o pó reciclado, amostra (3), foi submetido é bem menor quando comparado ao cisalhamento de uma injetora tradicional.

Segue abaixo figura 28 ilustrando o processo de obtenção das placas de PEX reciclado e PEUAPM.

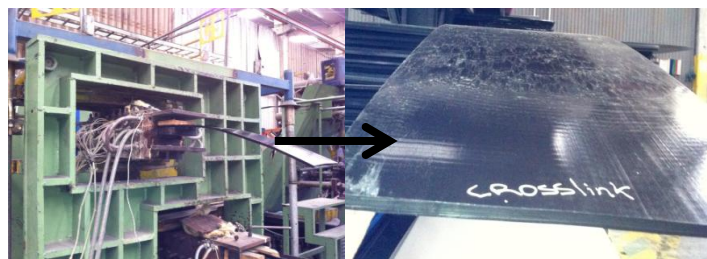


Figura 28: Processo de Extrusão por compressão.

Para obter corpos de prova para os ensaios de tração, flexão, impacto e dureza foi utilizada uma máquina de corte a laser localizada no laboratório de maquetes da UFRGS. Segue abaixo figura 29 exemplificando o processo.

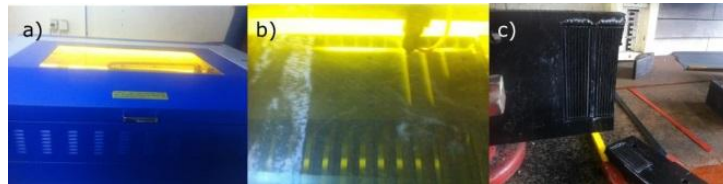


Figura 29: Máquina de corte a laser utilizada (a) corte sendo realizado na amostra do grupo D (b) finalização do corte através de uma serra (c)

Segue abaixo figura 30 ilustrando o ensaio de flexão realizado nos grupos A e C.

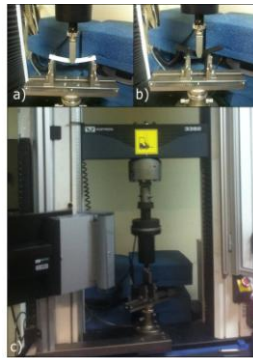


Figura 30: Ensaio de flexão no grupo C (a) no grupo A (b) e máquina universal de ensaios mecânicos (c).

Segue abaixo figura 31 ilustrando o ensaio de tração dos grupos A, C e D.

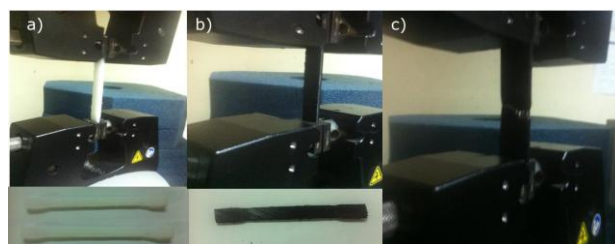


Figura 31: Ensaio de tração no grupo C (a), ensaio de tração no grupo (D) (b) e ensaio de tração no grupo A (c).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 Caracterização física.

5.1.1 Densidade

Através da caracterização física foi possível determinar a densidade das amostras. Para as amostras (2) e (4) foi utilizado o Método de Arquimedes, conforme descrito no item 4.1.1. Não foi possível realizar este teste com as amostras (1) e (3), porque estas se encontram na forma de pó e, portanto foi necessário usar outro método, o de Picnometria para determinação da densidade, conforme consta no item 4.1.2. Seguem abaixo os resultados obtidos referentes à densidade das amostras analisadas.

Tabela 11: Densidade das amostras analisadas.

Número	Amostra	Densidade (g/m ³)
1	PEX Virgem	0,945
2	Tanque de Combustível	0,942
3	Pó reciclado	0,943
4	Placa de PEX reciclado	0,940

Avaliando os resultados mostrados na Tabela 11 pode-se observar que os produtos reciclados apresentam densidades correspondentes à faixa de polietileno de alta densidade, conforme mostrado no item 2.2.1. Estes resultados indicam que os diversos processos de transformação usados não ocasionaram perdas significativas nas propriedades físicas (densidade) do material, fato que pode estar relacionado ao baixo cisalhamento que os processos de rotomoldagem e moldagem por compressão térmica apresentam, evitando assim a degradação de este material.

5.1.2 Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez do fundido, MFI é um parâmetro bastante utilizado para avaliação da processabilidade dos polímeros termoplásticos. Como o objetivo do trabalho é a reciclagem do resíduo industrial na forma de pó, amostra (3), foi determinado o MFI para o pó a fim de direcionar o processamento do mesmo a partir desse resultado.

Segue abaixo tabela 12 referente aos resultados adquiridos.

Tabela 12: Índice de Fluidez da amostra (3)

Amostra	MFI (g/10min)
3	4,42
	4,43
	4,42
	4,42
	4,39
Média	4,42
Desvio Padrão	0,02

Comparando o valor médio experimental do IF da amostra (3) com os valores de IF da Tabela 13, observa-se que com esse valor esse material é usado em diversos tipos de processos. No caso específico da amostra (3), ela foi processada por rotomoldagem.

Tabela 13: Correlação entre processamento e índice de fluidez para o Polietileno

Índice	Sopro	Compressão	Termoformagem	Extrusão	Rotomoldagem	Injeção
< 3,5						
3,5 - 6						
6 a 42						
> 42						

Fonte: Handbook of Polyethylene, 2000.

Com isso, podem ser considerados os seguintes tipos de processamento para esse valor de IF obtido para amostra (3):

- (a) Compressão;
- (b) Termoformagem;
- (c) Extrusão;
- (d) Rotomoldagem,
- (e) Injeção.

É importante salientar que apesar do valor do MFI se enquadrar na faixa necessária para os processamentos acima, não significa que o produto resultante desses processos apresentará boas propriedades finais.

Os processos (b) e (d) não foram realizadas, pois o LAPOL não possui tais equipamentos. Além disso, o reprocessamento por rotomoldagem já foi testado segundo referência (26) e o produto final não apresentou o desempenho necessário de acordo com a especificação do cliente.

Segundo a referência (23) tem-se o PEAD SHD7255LS-L, que apresenta valor de MFI similar ao encontrado na amostra (3), segundo classificação da Braskem, pode ser utilizado para o processo de injeção.

Com isso, a amostra (3) foi submetida aos três tipos de processamentos citados acima, (a), (c) e (d).

5.2 Caracterização térmica.

Nas Figuras 32 e 33 são mostradas as curvas térmicas obtidas pelas análises de Análise Termogravimétrica, TGA e Calorimetria diferencial de Varredura, DSC da amostra (1).

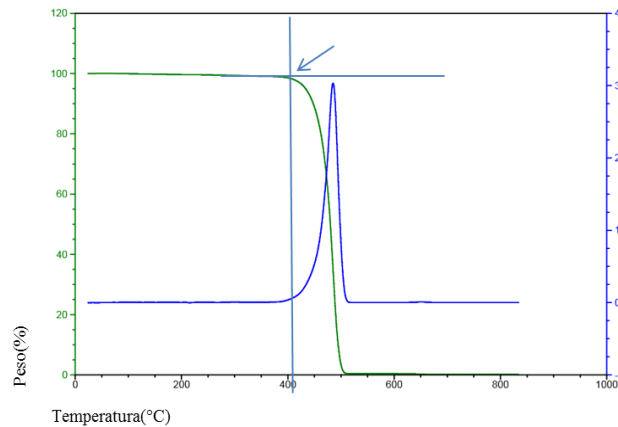


Figura 32: Curvas da perda de massa e derivada em função da temperatura obtida pela análise de TGA da amostra.

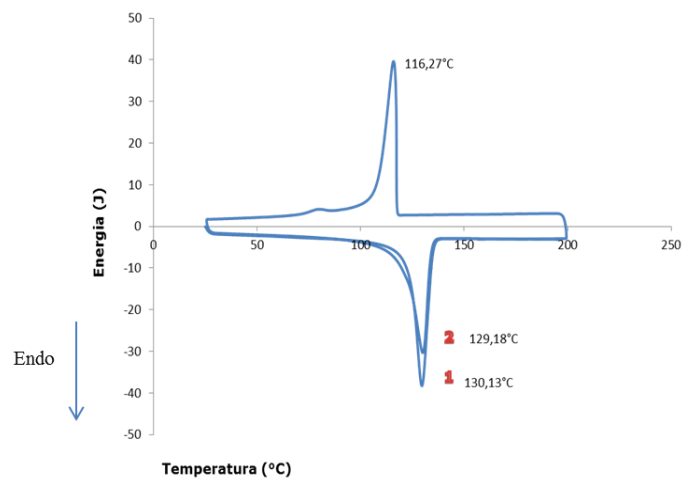


Figura 33: Curva referente a análise de DSC.

A curva de TGA da Figura 32 mostra que a resina utilizada no processo de rotomoldagem, amostra (1), apresenta início de decomposição a partir de 400°C, com uma cinética máxima

de decomposição em aproximadamente 500°C como mostrado no pico da curva derivada DTG.

O resultado obtido no ensaio de DSC, Figura 33, corrobora que a resina é PEAD e que apresenta baixo grau de reticulação porque as curvas mostram que o material fundiu duas vezes, uma a 130°C e a segunda a 129°C. Sendo dessa forma passível de reprocessar. É importante salientar que tanto a moagem realizada no resíduo da amostra (2), quanto os processos que a amostra (3) foi submetida, obteve êxito em função do baixo grau de reticulação presente.

5.3 Caracterização Energética.

Como qualquer processo, a rotomoldagem apresenta resíduos em seu ciclo produtivo. No caso do ciclo produtivo do tanque de combustível utilizado para estudo nesse trabalho, tem-se um resíduo composto por um material reticulado. Conforme descrito nos itens 2.4.3 e 2.4.1, a resina termofixa apresenta dificuldades no processo de reciclagem mecânica e em função disso, na maioria das vezes, é submetida ao processo de reciclagem energética. Nesse item, o foco foi observar a viabilidade para reciclagem energética do resíduo estudando a quantidade de energia gerada na queima.

A empresa utilizada para estudo apresenta por mês uma quantidade em torno de 900 kg de resíduo composto pelo tanque de PEX. A partir da queima de uma amostra desse tanque, pode-se chegar à quantidade de energia gerada na queima total do resíduo. Utilizando a Equação 11 descrita no item 4.4 chegou-se a uma quantidade de 572 KJ/kg aproximadamente. O poder calorífico utilizado na Equação (11) foi o do Polietileno, que é cerca de 1850 J/Kg.K, além disso a faixa de temperatura analisada foi de 24°C até 61°C , onde nesse ponto todo o PEX já havia sido consumido pela queima. Convertendo essa energia para KW/h tem-se que a partir de uma tonelada (Ton) de PEX pode ser obtida uma quantidade aproximada de 160kW/h, provavelmente a potencia resultante do PEX estudado nesse trabalho seja menor porque ele contém substâncias inorgânicas na sua composição, tais como aditivos e cargas (negro de fumo).

Embora a resina apresente poder calorífico acentuado, é importante salientar que atualmente no Brasil não há usinas para a prática de reciclagem energética de forma eficiente, conforme comentado no item 2.4.1, e caso houvesse, possivelmente o controle de emissão e tratamento de poluentes seria um valor consideravelmente maior quando considerado o valor da reciclagem mecânica.

5.4 Caracterização Mecânica.

Conforme já explicado no item 5.1.2, o pó proveniente da reciclagem do PEX foi submetido a três formas distintas de processamento, a injeção, a compressão e a extrusão por compressão (RAM Extrusion).

A partir desses processos foram obtidos corpos de provas para realizar ensaios de tração, flexão, impacto e dureza, a fim de comparar as propriedades mecânicas do polímero reciclado com grades de polietileno já existentes para encontrar a melhor aplicação para o material reciclado.

5.4.1 Ensaio de Flexão.

Conforme descrito no item 4.5, apenas os grupos A (compressão) e C (PEUAPM) foram submetidos ao ensaio de flexão, pois os outros grupos apresentaram corpos de provas com geometria bastante desuniforme o que poderia comprometer os resultados do ensaio. Segue abaixo gráficos resultantes desse ensaio.

Na Figura 34 são mostrados os resultados da resistência máxima à flexão, das amostras (A) e o (C), onde é possível observar um pequeno acréscimo desta propriedade na amostra processada por compressão térmica (A) quando comparada ao processado por RAM Extrusion (C). Fato que pode estar relacionado pela limitação do empacotamento da amostra moldada por compressão térmica proporcionando uma maior flexibilidade

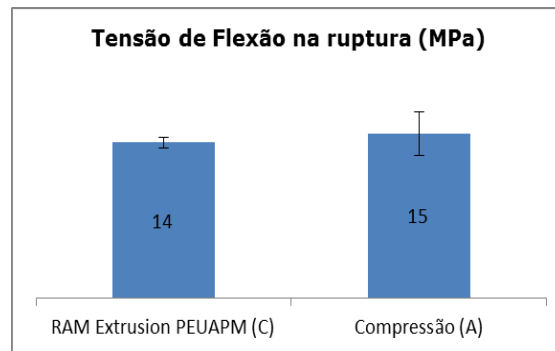


Figura 34: Comparação entre os corpos de prova (CP) quanto à tensão máxima suportada na flexão.

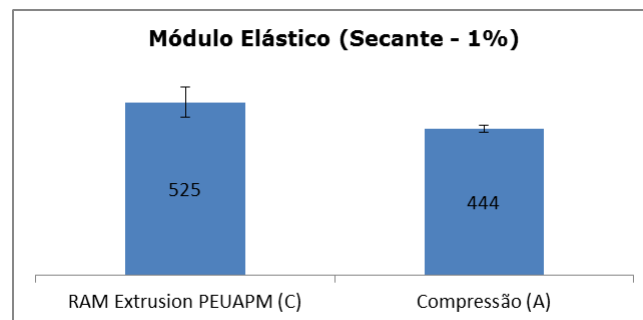


Figura 35: Comparação quanto ao módulo elástico de flexão

Na Figura 35 são mostrados os resultados do Módulo Elástico obtido a partir de uma reta secante a 1% de deformação. O PEUAPM apresenta valor maior (81 MPa) quando comparado ao grupo A. Nesse caso, o grupo A apresentará deformação plástica em uma tensão menor que o grupo C.

Este resultado indica que o PEUAPM apresenta uma maior tenacidade e foi de encontro com as expectativas do trabalho, pois já que o módulo elástico depende das forças de

interação entre as moléculas do polímero, provavelmente no polímero reciclado essas forças seriam menores, em função da própria reciclagem mecânica e do reprocessamento, fatores que contribuem para a degradação do polímero. Já o grupo C, que corresponde a um polímero de engenharia, não foi submetido a nenhum desses esforços antes do seu processamento por RAM Extrusion.

5.4.2 Ensaio de tração.

Os grupos A, B, C e D foram submetidos ao ensaio de tração com o objetivo de analisar as propriedades resultantes do material reciclado e compará-lo a grades comerciais de polímeros virgens com a finalidade de encontrar a aplicação adequada para o material reciclado. Dentre as propriedades analisadas está o módulo elástico, a tensão na ruptura e a alongação máxima. Segue abaixo resultados obtidos para cada grupo.

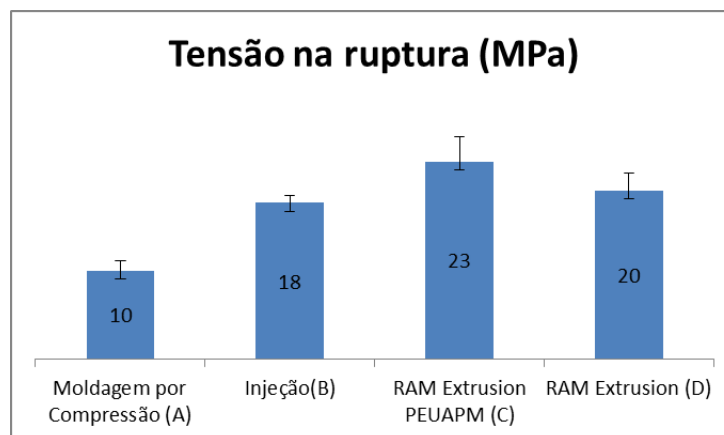


Figura 36: Resultados comparativos da tensão à tração na ruptura das amostras obtidas em diversos tipos de processamento.

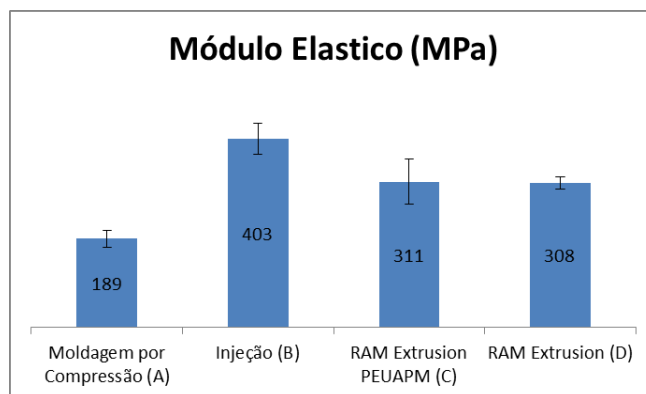


Figura 37: Comparativo referente ao Módulo Elástico entre os processos realizados.

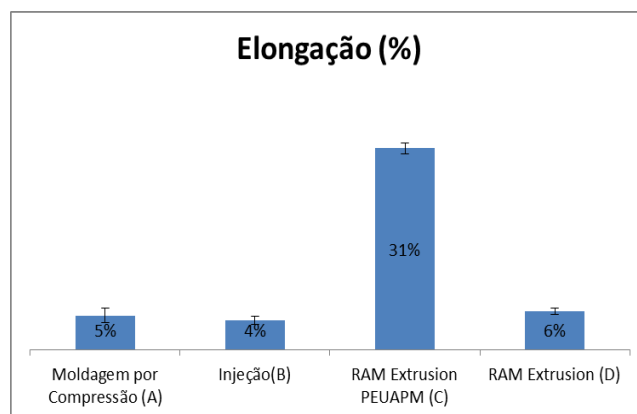


Figura 38: Comparativo referente à elongação máxima entre os processos realizados.

Analisando as propriedades dos gráficos acima, tem-se que o processamento do material reciclado através de RAM Extrusion resulta em boas propriedades mecânicas. Começando pela tensão na ruptura, o valor correspondente é da mesma ordem de grandeza que o valor apresentado pelo PEUAPM e desvio padrão semelhante. Além disso, o valor apresentado pelo polímero reciclado é bastante similar ao valor referente ao grade PEAD SHD7255LS-L mencionado no item 5.1.2.

Além disso, o Módulo Elástico do grupo D também apresenta a mesma ordem de grandeza quando comparado ao grade comercial de PEUAPM. A partir do módulo elástico é

possível ter uma noção do limite de proporcionalidade do polímero, ou seja, o valor representa a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer deformação permanente residual após o alívio da tensão aplicada. Já o grupo B apresenta o valor do Módulo Elástico bastante acima do valor correspondente ao grade comercial (grupo C), sendo dessa forma um valor superdimensionado em razão da aplicação procurada. Em contrapartida, o grupo A apresenta valor de módulo elástico bastante inferior ao valor do grupo C, sendo dessa forma, impossível a utilização desse processo para a substituição dos materiais.

Todos os processamentos realizados com o polímero reciclado apresentaram baixa elongação na carga máxima quando comparado ao PEUAPM. Porém, o grupo D ainda apresenta a maior elongação dentre os outros grupos. A relação entre Módulo Elástico X Elongação pode nos trazer uma ideia quanto à resiliência do polímero. Essa propriedade será discutida no item abaixo.

Curvas de tensão (MPa) X deformação (%)

Segue abaixo as curvas comparativas das amostras obtidas a partir de diferentes tipos de processamento.

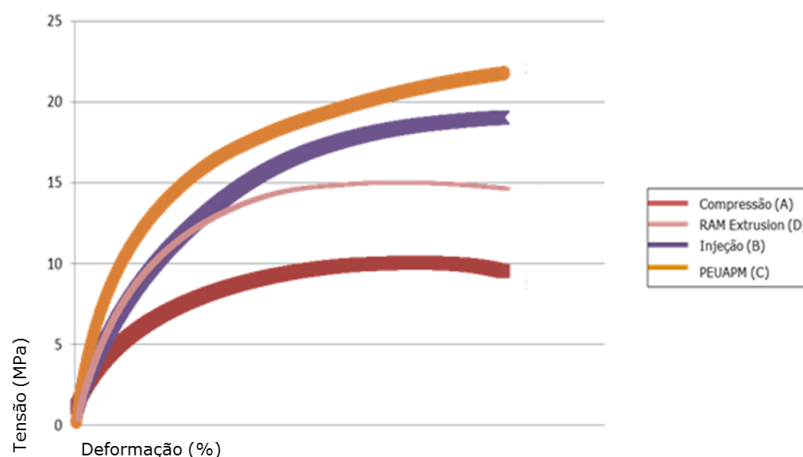


Figura 39: Curva Tensão (Mpa) x Deformação(%) das amostras analisadas.

Através da figura 39 acima se pode observar o limite de proporcionalidade resultante de cada processamento. O limite de proporcionalidade é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer desvio da proporcionalidade entre tensão e deformação. A área compreendida sob essa região é chamada de resiliência. A resiliência é a capacidade de absorção de energia de um material, sem que esse se deforme plasticamente. Além da resiliência, é importante observar a tenacidade do polímero, que por sua vez é proporcional a capacidade de absorção de impacto. A resistência ao impacto é uma propriedade bastante relevante na escolha da aplicação do material reciclado.

Com isso, analisando as curvas acima, tem-se que o grupo C, correspondente à amostra de PEUAPM, apresenta maior tenacidade (como esperado), seguido dos grupos B e D, correspondente aos processos de injeção e RAM Extrusion, respectivamente.

5.4.3 Ensaio de Impacto.

O ensaio de impacto observa as solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação. Nesta situação, o material é submetido a tensões elevadas em um espaço de tempo muito curto. A resposta do material a esse tipo de situação mostra seu comportamento mecânico sob impacto. Essa propriedade é bastante relevante para a escolha da aplicabilidade do material.

Nesse trabalho foi realizado o ensaio de impacto com o prévio entalhe para facilitar a fratura de todos os corpos de prova. Porém, a temperatura ambiente de 25°C todas as amostras não sofreram quebra total no ensaio de impacto da maneira como é descrito na norma ASTM D2240. Todas elas obtiveram uma resistência ao impacto satisfatória.

Na figura 40 abaixo, pode se observar os corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

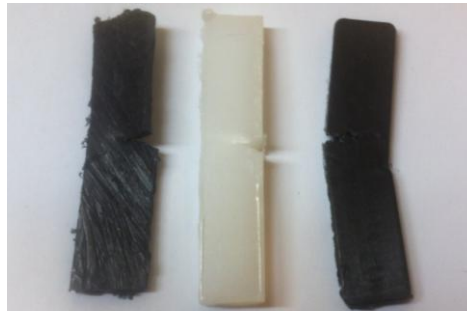


Figura 40: Amostras utilizadas no ensaio de impacto

5.4.4 Ensaio de Dureza.

Os grupos A, B, C e D foram submetidos ao ensaio de Dureza Shore D (ASTM D2240). Segue abaixo tabela com os resultados obtidos:

Tabela 14: Resultados obtidos através do ensaio de dureza Shore D.

Grupo	Média	Desvio	Coefficiente de Variabilidade
Compressão (A)	18	1,1	6%
Injeção (B)	24	0,6	3%
PEUAPM (C)	37	4,5	12%
RAM Extrusion (D)	35	1,7	5%

A partir dos resultados obtidos, tem-se que o processamento que mais se aproximou do resultado do polímero utilizado como referencia (grupo C - PEUAPM) é o grupo D. Por outro lado, os resultados obtidos nas outras amostras ficaram abaixo do esperado. Porém, analisando a tensão de ruptura por flexão mencionada no item 5.4.1, já era esperado que o valor de dureza da amostra submetida à compressão térmica (A) fosse menor que o valor da amostra de PEUAPM.

A diferença entre os resultados obtidos nos grupos A e B pode ser explicado, provavelmente, em função da pressão utilizada em cada processamento. Conforme explicitado no item 4.5, a pressão utilizada para injeção foi maior que a pressão utilizada para a compressão, o que

certamente influenciou na homogeneização do material e, por conseguinte, resultou em um menor empacotamento e maior número de vacâncias.

Passando para os grupos C e D, tem-se que o valor de D é bastante similar ao valor de C, porém, o coeficiente de variabilidade de C é maior que o de D, o que implica que somente esse resultado isolado não é o suficiente para chegar a uma conclusão sobre a dureza do material.

6. ESTUDO DE CASO

O estudo da reciclagem desse resíduo polimérico iniciou-se em função do interesse de uma empresa do setor de maquinário agrícola em encontrar outro destino para o refugo do ciclo produtivo de tanques de combustíveis, que era incinerado. Com isso buscou-se encontrar uma solução sustentável para este problema.

A empresa apresenta uso considerável desta resina de PEX virgem, aproximadamente 130 toneladas/ano. No início estudou-se a viabilidade de mudança da matéria prima para os componentes manufaturados a partir do PEX, mas o estudo não se demonstrou viável para muitas aplicações devido a propriedades particulares que o PEX apresenta, depois começaram estudos buscando a eliminação do processo de queima do resíduo, tais como uso em carga para asfalto, geração de energia, carga para reprocessamento em rotomoldagem, porém nenhuma delas se mostrou viável técnica ou economicamente.

Com base em todo estudo feito neste trabalho conclui-se que é possível reciclar mecanicamente este material obtendo deste reprocessamento produtos com boas propriedades mecânicas que viabilizem o seu uso. O grande desafio é encontrar dentro das mais diversas aplicações em máquinas agrícolas potenciais candidatos ao uso deste produto reciclado. Foi realizado um trabalho preliminar e a partir disso, se elencou peças plásticas feitas em chapas de materiais diversos buscando identificar possíveis candidatos a troca de matéria prima.

O primeiro componente que foi identificado trata-se de uma chapa de apoio para uma estrutura de borracha empregada em um elevador de uma máquina canavieira. A peça apresenta solicitações mecânicas (resistência ao impacto) durante a colheita de cana ocorre o processo de descarga no transbordo, como mostrado na Figura 41.

Esta peça era fabricada utilizando uma chapa de PEUAPM manufaturada utilizando o processo de *RAM Extrusion*. Após análise da aplicação e testes de campo, foi diagnosticado que este componente não precisaria ter as propriedades mecânicas que o PEUAPM apresenta.

Após estudo de alguns itens das máquinas agrícolas produzidas foi visto que a chapa de PEX reciclado poderia substituir uma chapa de PEUAPM existente na colhedora de cana da empresa.

Atualmente, a maioria das empresas transformadoras dessa matéria prima continua incinerando o resíduo gerado pelo processamento deste material, mesmo sendo este de alto dano ao meio ambiente, agregando também um custo de fabricação desnecessário ao produto.



Figura 41: Aplicação encontrada para o PEX reciclado

7. CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado nesse trabalho é possível concluir que o resíduo industrial de PEX pode ser reciclado via reciclagem mecânica. Esse produto reciclado não apresentou perdas significativas no desempenho mecânico. Sendo dessa forma, plausível reprocessá-lo via moldagem por compressão térmica e RAM Extrusion.

Analisando as propriedades físicas e mecânicas das amostras fabricadas a partir do produto reciclado, pode-se concluir que não apresentaram perdas significativas em nenhuma dessas propriedades, se mostrando um material promissor com alto potencial de aplicação. Apesar de ter apresentado alto conteúdo energético, esse tipo de reciclagem ainda não é viável economicamente no Brasil principalmente no controle do tratamento de gases poluentes gerados na queima.

Dentre os processos estudados, o processo de *RAM Extrusion* dá origem a uma chapa polimérica que viabiliza o uso em inúmeros tipos de aplicações, e apresenta propriedades passíveis de comparação com matérias-primas hoje comercializadas no mercado. Além disso, também demonstra ser um processo estável e de fácil controle, sendo assim, tecnicamente viável. O produto reciclado também apresenta baixo custo deixando o produto reprocessado com custo inferior ao de resinas com propriedades similares no mercado, além de desonerar o custo da incineração e da disposição final para o rotomoldador.

Finalmente, a partir do resultado deste trabalho há uma aplicação no setor industrial que confirma o fato de que o material reciclado apresenta propriedades boas e que a reciclagem cumpriu o seu papel fundamental, que é o reuso de materiais, contribuindo para o crescimento sustentável da economia, bem como ajudando a preservar os recursos do meio ambiente.

8. SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

- Comparar as propriedades do produto reciclado obtido a partir de moldagem por compressão com propriedades de materiais já utilizados comercialmente com o intuito de ampliar a gama de aplicação do material reciclado.

BIBLIOGRAFIA

1. **Mania Zumen, Sandro Dunimo.** *Resíduos plásticos e reciclagem* .
2. **Katiba Homed, Mosab Kaseem, Fewoz Deri.** Recycling of waste from polymer material: An overview of the recent works. *Polymer degradation and stability*. 2013.
3. <http://www.abiplast.org.br/>. [Online] 10 de Março de 2014.
4. **Plastivida.** *Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP)* . 2012.
5. *Non isothermal crystallization kinetics of peroxide crosslinking polyethylene: effect of a solid state mechanochemical milling.* **hejun wu, Mei Liang, canhui Lu**. 2012.
6. **Jr, Sebastião V. Canevarolo.** *Ciência dos Polímeros*. São Paulo : Artliber, 2006.
7. **PEACOCK, A.J.** *Handbook of polyethylene: structure, properties and applications*. Nova Iorque : s.n., 2000.
8. **Coutinho, Fernanda M. B., Mello, Ivana L. e Maria, Luiz C. de Santa.** Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros* . 2003, Vol. vol.13.
9. http://www.uhmwpe.org/lexicon/processing_uhmwpe#232. [Online] 5 de Abril de 2014.
10. <http://www.pexgol.es/about-us/why-pex>. [Online] 17 de Maio de 2014.
11. **Johnston, R.T. e Morrison, E. J.** Thermal and Crosslinking during polyethylene melt processing. *Polymer Durability: Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction*. 1998.
12. **Braskem.** www.braskem.com.br/catalogo. [Online]

13. **Gocos, Costas G.** *Principles of Polymer Processing*. New Jersey : Wiley Interscience, 2006.
14. www.tudosobreplastico.com. [Online] 17 de Maio de 2014.
15. **Santos, Rachel Passos de Oliveira.** *Compósitos baseados em PET reciclado, fibras de sisal e plasticizantes oriundos de fonte renovável: estudo do processamento e propriedades desse material*. São Carlos : s.n., 2012.
16. **Mantia, Francesco Paolo de La.** *Recycling of plastic material*. s.l. : Chemtech, 1993.
17. www.portaldomeioambiente.org.br. [Online] 20 de Maio de 2014.
18. *Recycling and Recovery routes of plastic solid waste(PSW): A review*. **S.M Al Salem, P. Lettieri, J. Baeyens**. Londres : Elsevier, 2009.
19. www.ipea.gov.br. *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos*. [Online] 2012.
20. *RECICLAGEM ENERGÉTICA : UMA SOLUÇÃO INOVADORA PARA O PLÁSTICO NÃO RECICLÁVEL* . **Julyane Carolina Silva, Magno André de Oliveira, Márcia Rodrigues**. Belo Horizonte : s.n., 2011.
21. **Avraam I. Isayev, Keyuan Huang**. <http://www.4spepro.org/>. [Online] Department of Polymer Engineering, Março de 2014.
22. **Gallagher, Patrick K.** *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* . Akron, USA : Elsevier, 2002.
23. **Patel, R.M., et al., et al.** Polyethylene: an account of scientific discovery and industrial innovation. *Innovations in Industrial and Chemistry Engineering*. 2009.
24. **Benny Luijsterburg, Hen Goosens.** Assesment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources, conservation and recycling*. 2012.
25. **Unicamp**. <http://lqes.iqm.unicamp.br/>. [Online] 2014.

26. [www.thefreelibrary.com/Crosslinked+PE+ can+be+recycled](http://www.thefreelibrary.com/Crosslinked+PE+can+be+recycled).

27. *Thermoplasticizing Technology for the Recycling of Crosslinked Polyethylene*, **Shigeru Tokuda ***, **Sanae Horikawa ***, **Kunio Negishi ***, 2003.