

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NA PERFORMANCE DE
FILMES MULTICAMADAS PÓS-CONSUMO RECICLADOS
MECANICAMENTE**

Andrea Bettanin

Porto Alegre, 2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL DEPARTAMENTO DE
MATERIAIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NA PERFORMANCE DE
FILMES MULTICAMADAS PÓS-CONSUMO RECICLADOS
MECANICAMENTE**

Andrea Bettanin
Engenheira de Materiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos
Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2020

ANDREA BETTANIN

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NA PERFORMANCE DE
FILMES MULTICAMADAS PÓS-CONSUMO RECICLADOS
MECANICAMENTE**

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: __/__/__

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS)

Prof. Dr. André Luis Catto (UNIVATES)

Dr. Giordano Pierozan Bernardes (UFRGS)

Você é livre o suficiente para resistir com amor?

Zenju Earthlyn Manuel

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, por toda atenção, conhecimento, e tempo compartilhados ao longo desta trajetória.

À minha família, em especial Indria Maria, César Luiz, Elisa e Pedro, pelo simples contentamento em fazer parte disso tudo.

Aos amigos, experiência viva de que no caminho da solitude só nos movemos quando acompanhados.

Aos amigos do LAPOL, em especial Andréa Bercini, Charon, Ludmila, Patrícia, Samara, Giordano, Bruno, Luana, Vinícius Cava, Camila, Paula Dartora, Rachel, Aline, Adriana, Bruna Monticelli. Pelo brilho que a companhia aberta e acolhedora proporciona. São todos autores dessa passagem no mestrado acadêmico.

Às queridas Giovana Barbosa e Ana Carolina Schuh Frantz, pela companhia e contribuição ao longo do estudo.

Aos professores Dr. Edson Francisquetti, Dr. Ademir José Zattera pela disponibilidade de materiais e equipamentos necessários para a realização do presente trabalho.

Às cooperativas e associações Reciclando Pela Vida, São Pedro, Vila Pinto, Campo da Tuca, Chocolatão, Frederico Mentz, Lomba do Pinheiro, Recicladores de Dois Irmãos, e, em especial, Anjos da Ecologia. Obrigada pelo acolhimento e pela contribuição para realização do trabalho na reciclagem de resíduos. Que estas prosperem!

À UFRGS e ao PPGE3M pela possibilidade e acesso à ensino de qualidade.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

TRABALHOS PUBLICADOS

CONGRESSO

1. BETTANIN, A.; SANTANA, R.M.C . Caracterização e reciclagem de filmes multicamadas metalizados pós-consumo. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu - PR, 2018.
2. BETTANIN, A.; OSORIO, S.D. ; SANTANA, R.M.C . A atuação das Unidades de Triagem (UTs) de Porto Alegre (RS) na gestão de resíduos sólidos e suas dificuldades. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu - PR, 2018.
3. BETTANIN, A.; SA, M. R. T. ; SANTANA, R.M.C . Reciclagem mecânica de filmes metalizados: influência do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais 15º CBPol, 2019
4. BETTANIN, A.; SANTANA, R.M.C ; FRANTZ, A. C. S. . Efeito da incorporação de aditivos estabilizantes na reciclagem mecânica de filmes metalizados. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais 15º CBPol, 2019.

CAPÍTULO DE LIVRO

1. BETTANIN, A.; SANTANA. Caracterização e reciclagem de filmes multicamadas metalizados pós-consumo. Engenharia no Século XXI – Volume 4, 1 ed., Editora Poisson, 2019.

RESUMO

O uso de polímeros tem crescido rapidamente nas últimas décadas, sendo este fenômeno atribuído tanto ao aumento da população global quanto à mudança na forma de consumo da mesma. Apesar de inúmeras características desejáveis que estes materiais apresentam, inúmeras são as embalagens poliméricas comercializadas que carecem de meios econômica e/ou tecnologicamente viáveis de reciclagem, seja devido à sua composição, forma ou quantidade presente nos resíduos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver materiais reciclados de filmes multicamadas pós-consumo a partir de sua estabilização à degradação termomecânica e fotooxidativa, e tenacificação, tendo em vista a sua valorização econômica, bem como a busca por alternativas à sua destinação final. Resíduos de filmes multicamadas pós-consumo metalizados e laminados foram coletados em uma cooperativa de reciclagem de Porto Alegre, e após beneficiados a partir de sua lavagem, secagem e moagem em aglutinador de filmes. Os resíduos foram aditivados com antioxidantes primário, secundário e absorvedor de UV. Melhores propriedades mecânicas foram buscadas a partir da incorporação tanto de compatibilizantes como polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-gAM) e polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP-gAM) quanto de copolímero de propileno-etileno (EPR) como tenacificante. A partir de análise de calorimetria diferencial por varredura, verificou-se a composição polimérica aproximada de polipropileno (44,61%), polietilenos de baixa densidade e linear de baixa densidade (21,17%) e poli(tereftalato de etileno) (19,31%) do material reciclado obtido. Análises térmicas, físicas e morfológicas indicaram o efeito compatibilizante tanto dos compostos graftizados, quanto do co-polímero EPR no resíduo, resultando em morfologias mais homogêneas e suaves, e propriedades mecânicas melhoradas. A adição de 5/5 %m de PE-gAM/PP-gAM resultou em um aumento de até 70% na resistência ao impacto do material (26,13 kJ/m²), enquanto que a incorporação de 30% de EPR aumentou em até 172% esta propriedade (41,93 kJ/m²). Em termos gerais, a adição em conjunto de compatibilizantes e copolímero nas proporções de 3/3 %m e 20%, respectivamente, apresentou a melhor performance.

Palavras-chave: Reciclagem mecânica; filmes multicamadas; polietileno com anidrido maléico; polipropileno com anidrido maléico; copolímero de propileno-etileno (EPR).

ABSTRACT

The use of polymers has grown rapidly in recent decades due to the increase in the global population and the change in the form of consumption thereof. Despite of numerous desirable characteristics these materials present, countless commercial polymeric packages lacks of economical and/or technologically viable means of recycling, either due to their composition, shape or quantity present in the waste. The aim of this work was to develop recycled materials from post-consumer multilayer films with stabilization to thermomechanical and photooxidative degradation, and tenacification, in view of their economic valorization, as well as the search for alternatives to their final destination. Metallized and laminated post-consumer multilayer film residues were collected at a recycling cooperative in Porto Alegre, and then washed, dried and grinded in a film agglutinator. Primary and secondary antioxidants and UV-absorbing additive were added to the residues. Better mechanical properties were sought through the incorporation of both compatibilizers and polyethylene grafted with maleic anhydride (PE-gAM) and polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-gAM) as well as propylene-ethylene copolymer (EPR) as tenacifier. From differential scanning calorimetry analysis, the approximate polymeric composition of the recycled material was identified of polypropylene (44.61%), low density linear and low density polyethylene (21.17%) and poly (ethylene terephthalate) (19%). Thermal, physical and morphological analyzes indicated the compatibilizing effect of both grafted compounds and EPR copolymer in the residue, resulting in more homogeneous and smooth morphologies, and improved mechanical properties. The addition of 5/5% m PE-gAM / PP-gAM resulted in an increase of up to 70% in the material's impact resistance (26.13 kJ / m²), while the incorporation of 30% EPR increased by up to 172% this property (41.93 kJ / m²). In general terms, the addition of compatibilizers and copolymer in the proportions of 3/3% m and 20%, respectively, presented the best performance.

Key-words: Mechanical recycling; multilayer films; polyethylene with maleic anhydride; polypropylene with maleic anhydride; propylene-ethylene copolymer (EPR).

Sumário

1	Introdução.....	15
2	Objetivos.....	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	Revisão Bibliográfica.....	19
3.1	Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.....	19
3.1.1	Cenário Global.....	19
3.1.2	Cenário Nacional.....	21
3.1.3	Cenário do município de Porto Alegre (RS), Brasil.....	23
3.1.4	Associações e Cooperativas de Reciclagem.....	26
3.2	Reciclagem no Brasil.....	30
3.3	Embalagens flexíveis: filmes, composição e reciclagem mecânica.....	34
3.3.1	Polietilenos – PEs.....	35
3.3.2	Polipropileno - PP.....	37
3.3.3	Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	40
3.3.4	Metalização e Laminação com Alumínio.....	41
3.3.5	Reciclagem de filmes multicamadas metalizadas e laminadas.....	42
3.4	Degradação.....	43
3.4.1	Aditivos estabilizantes: antioxidantes.....	46
3.4.2	Absorvedores de Radiação Ultravioleta (UV).....	47
3.5	Agentes compatibilizantes.....	48
3.5.1	Poliolefinas grafitizadas como compatibilizante.....	49
3.6	Modificadores de Impacto.....	53
4	Materiais e Métodos.....	55
4.1	Etapa 0 - Visita às Associações e Cooperativas de Reciclagem.....	55
4.2	Materiais.....	56
4.2.1	Filmes multicamadas pós-consumo.....	56
4.2.2	Aditivos Estabilizantes.....	56
4.2.3	Aditivos modificadores de propriedade.....	57
4.3	Preparação das amostras recicladas.....	57
4.3.1	Etapa 1 – Determinação das condições de lavagem.....	58
4.3.2	Etapa 2 - Adição de aditivos estabilizantes.....	60
4.3.3	Etapa 3 - Incorporação de agentes compatibilizantes.....	60
4.3.4	Etapa 4 - Incorporação de modificadores de impacto.....	61
4.4	Ensaio mecânicos.....	62
4.4.1	Ensaio de tração.....	62
4.4.2	Ensaio de flexão.....	63
4.4.3	Ensaio de impacto.....	63
4.5	Ensaio físicos.....	64
4.5.1	Índice de fluidez do fundido (MFI).....	64
4.5.2	Análise colorimétrica e óptica.....	64
4.5.3	Envelhecimento acelerado via radiação UV.....	65
4.6	Análises Térmicas.....	66
4.6.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	66
4.6.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	66
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
4.8	Ângulo de Contato.....	66
4.9	Análise Estatística.....	67

5 Resultados e Discussão.....	68
5.1 Etapa 0 - Visitas às Associações e Cooperativas de Reciclagem.....	68
5.2 Conclusão parcial da etapa 0.....	73
5.3 Etapa 1 – Determinação das condições de lavagem.....	74
5.3.1 Conclusão parcial etapa 1.....	77
5.4 Etapa 2 - Adição de aditivos estabilizantes.....	77
5.4.1 Análises térmicas.....	77
5.4.2 Análise colorimétrica e óptica.....	87
5.4.3 Índice de Fluidez.....	88
5.4.4 Resistência ao impacto.....	89
5.4.5 Conclusão parcial da etapa 2.....	90
5.5 Etapa 3 – Incorporação de agentes compatibilizantes na amostra BP1.....	91
5.5.1 Análises térmicas.....	91
5.5.2 Análise morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	96
5.5.3 Índice de Fluidez.....	99
5.5.4 Propriedades mecânicas.....	100
5.5.5 Ângulo de contato.....	104
5.5.6 Conclusão parcial da etapa 3.....	105
5.6 Etapa 4 – Incorporação de modificadores de impacto às amostras da etapa 3...106	
5.6.1 Análises térmicas.....	106
5.6.2 Propriedades mecânicas.....	111
5.6.3 Análise morfológico via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	118
5.6.4 Índice de Fluidez.....	121
5.6.5 Ângulo de contato.....	123
5.6.6 Conclusão parcial etapa 4.....	124
6 Conclusão.....	126
ANEXO I.....	128
REFERÊNCIAS.....	130

Índice de Figuras

Figura 1: Municípios com ou sem sistema de coleta seletiva implantada nas diferentes regiões do Brasil.....	24
Figura 2: Caracterização física dos resíduos sólidos domiciliares de Porto Alegre.....	25
Figura 3: Preço de produtos pós-consumo comercializados por associações e cooperativas do Brasil.....	27
Figura 4: Representação em pirâmide da cadeia de reciclagem.....	29
Figura 5: Índice de resíduos gerados de plástico, papel/papelão e alumínio entre 2012 e 2017 no Brasil.....	32
Figura 6: Índice de recuperação de recicláveis entre os anos de 2012 e 2017.....	33
Figura 7: Estrutura molecular do polietileno.....	36
Figura 8: Comparação das ramificações do PELBD e PEBD.....	37
Figura 9: Estrutura molecular do polipropileno.....	38
Figura 10: Consumo global de polipropileno em relação a sua aplicação.....	39
Figura 11: Estrutura molecular do PET.....	40
Figura 12: Reações envolvidas no processo de degradação termooxidativa de polímeros.....	45
Figura 13: Ilustração representativa do efeito de compatibilização em uma blenda polimérica.....	49
Figura 14: Estruturas moleculares dos agentes compatibilizantes a) PE-gAM e b) PP-gAM.....	49
Figura 15: Imagens de MEV das blendas de r-PET/PP em 80/20 com 5% (à esquerda) e sem compatibilizante (à direita).....	50
Figura 16: Ilustração representativa da reação de compatibilização entre PP-gAM e PET.....	51
Figura 17: Imagens de MEV de blendas PEAD/PET em 60/40 sem (à esquerda) e com 0,5% de PE-gAM (à direita).....	52
Figura 18: Ilustração representativa do possível mecanismo de atuação do PE-gAM na compatibilização de blendas PEAD/PET proposta por Lusinchi et al. (2001).....	53
Figura 19: Associações e Cooperativas de Reciclagem registradas em Porto Alegre. As unidades em negrito identificam os espaços que foram visitados ao longo do trabalho.	55
Figura 20: Aditivos estabilizantes utilizados para estudo: antioxidantes a) primário, Irganox 1010, e b) secundário, Irgafos 168, e c) absorvedor de radiação UV, Tinuvin 326.....	56
Figura 21: Fluxograma com as atividades realizadas para a obtenção das amostras.....	57
Figura 22: a) picotagem manual seguido de b) homogeneização com auxílio de uma pá de mistura.....	58
Figura 23: a) peneiramento das amostras após picotamento manual. b) resíduos em forma fina descartados após peneiramento.....	58
Figura 24: Tanque de lavagem utilizado com resíduos imersos na solução de detergente.....	59
Figura 25 - Imagem fotográfica dos corpos de prova de tração tipo V utilizados para ensaio de resistência à tração.....	63
Figura 26 - Imagem fotográfica dos corpos de prova utilizados para ensaio de resistência ao impacto.....	63
Figura 27 - Representação do espaço cromático CIELab de cores.....	64
Figura 28: Fluxograma geral do caminho percorrido pelos resíduos de Porto Alegre....	69
Figura 29: Composteira localizada na ETLP onde a matéria-prima utilizada são resíduos da poda de árvores de Porto Alegre.....	69

Figura 30: Fluxograma do processo de beneficiamento de resíduos realizado pelas unidades de reciclagem.....	70
Figura 31: Cesto no qual os resíduos oriundas da Coleta Seletiva são depositadas na Associação Comunitária do Campo da Tuca.....	71
Figura 32: Imagens das unidades de triagem: a) esteira utilizada para a triagem de resíduos pela Cooperativa de Educação Ambiental e Reciclagem Sepé Tiaraju, ou Frederico Mentz, e b) mesa de triagem no Centro de Triagem Vila Pinto.....	71
Figura 33: Valores de venda dos principais resíduos comercializados pelas unidades de reciclagem de Porto Alegre no ano de 2017.....	72
Figura 34: Resultados de índice de turbidez dos efluentes obtidos após realização da lavagem das amostras.....	75
Figura 35: Amostras obtidas após processamento por aglutinação.....	77
Figura 36: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras B, BP1 e BP2 pré exposição à radiação UV.....	78
Figura 37: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras B, BP1 e BP2 pós exposição à radiação UV.....	78
Figura 38: Curvas de TGA e DTG das amostras pré ensaio de exposição à radiação UV.....	84
Figura 39: Corpos de prova das amostras branco, BP1 e BP2.....	85
Figura 40: Curvas de TGA e DTG das amostras pós ensaio de exposição à radiação UV.....	86
Figura 41: Índice de fluidez das amostras B, BP1 e BP2 pré (0h) e pós (24h) ensaio de exposição à radiação UV.....	89
Figura 42: Resistência ao impacto das amostras B, BP1 e BP2, pré (0h) e após (24h) ensaio de exposição à radiação UV.....	90
Figura 43: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 e compatibilizadas com diferentes teores de PP-gAM e PE-gAM.....	92
Figura 44: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 e das compatibilizadas com diferentes teores PP-gAM e PE-gAM.....	92
Figura 45: Curvas de TGA e DTG das amostras compatibilizadas com PP-gAM e PE-gAM.....	95
Figura 46: Imagens obtidas por MEV: amostras BP1 a) 1000x e b) 5000x, amostras compatibilizadas ac1,5 com c)1000x e d)5000x de magnificação.....	97
Figura 47: Índice de fluidez das amostras BP1 e as compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.....	100
Figura 48: Resistência ao impacto das amostras BP1 e compatibilizadas.....	101
Figura 49: Módulo de elasticidade (MPa) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.....	102
Figura 50: Tensão máxima (MPa) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.....	103
Figura 51: Extensão na tensão máxima (%) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.....	103
Figura 52: Imagens do ângulo de contato das amostras a) BP1, sem compatibilizante b) ac1,5 c) ac3 e d) ac5.....	105
Figura 53: Ângulo de contato medido para amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.....	105
Figura 54: Curvas de resfriamento e segundo aquecimento obtidas via DSC do modificador de impacto utilizado na etapa 4.....	107
Figura 55: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.....	108

Figura 56: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.....	109
Figura 57: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 com 3/3% de compatibilizantes sem e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.....	110
Figura 58: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 com 3/3% de compatibilizantes sem e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.....	111
Figura 59: Resistência ao impacto das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	113
Figura 60: Módulo de elasticidade de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	114
Figura 61: Tensão máxima de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	115
Figura 62: Extensão na Tensão Máxima de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	116
Figura 63: Módulo de elasticidade na flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	117
Figura 64: Tensão máxima de flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	117
Figura 65: Extensão na Tensão Máxima de flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.....	118
Figura 66: Imagem de MEV do absorvedor de UV utilizado no presente trabalho.....	119
Figura 67: Imagens obtidas por MEV da amostra a) Branco, e com modificadores de impacto nos teores de b) 10%, amostra ac0_t10, c) 20%, amostra ac0_t20, e d) 30%, amostra ac0_t30.....	120
Figura 68: Imagens de MEV obtidas das amostras com 3/3% de agente compatibilizante e a) 10% de modificador de impacto (ac3_t10) b) 20% (ac3_t20) e c) e d) 30% (ac3_t30), 1000 e 5000x respectivamente.....	121
Figura 69: Índice de fluidez das amostras avaliadas.....	122
Figura 70: Valores médios do ângulo de contato das amostras da etapa 4.....	124
Figura 71: Fotografias das amostras sem e com compatibilizantes e modificadores de impacto da etapa 4 utilizadas para obtenção do ângulo de contato formado com a superfície.....	124
Figura 72: Curva de DSC utilizada como padrão de PP para cálculo da composição mássica do material reciclado.....	128
Figura 73: Curva de DSC utilizada como padrão de PELBD para cálculo da composição mássica do material reciclado.....	128
Figura 74: Curva de DSC utilizada como padrão de PET para cálculo da composição mássica do material reciclado.....	129

Índice de Tabelas

Tabela 1: Relação de concentrações de aditivos estabilizantes utilizada na etapa 2.....	61
Tabela 2: Relação de concentrações de agentes compatibilizantes utilizada na etapa 3.	62
Tabela 3: relação de concentrações de agentes de acoplamento e modificadores de impacto utilizada na etapa 4.....	63
Tabela 4: Dados fornecidos pelo DMLU das unidades de reciclagem de Porto Alegre referentes ao ano 2017.....	74
Tabela 5: Dados de temperatura e pH das soluções de lavagem antes e depois do processo.....	78
Tabela 6: Temperaturas de transições envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados curvas de DSC.....	83
Tabela 7: Entalpias envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC.....	84
Tabela 8: dados obtidos por análise termogravimétrica na etapa 2.....	87
Tabela 9: Composição mássica aproximada de materiais presentes nas amostras recicladas.....	90
Tabela 10: Cristalinidade do polipropileno nas amostras recicladas pré e pós ensaio de envelhecimento acelerado exposição à radiação UV.....	90
Tabela 11: Valores de L^* , a^* , b^* e ΔE_{CMC} obtidos após ensaio de envelhecimento acelerado via radiação UV.....	91
Tabela 12: Temperaturas de transição das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC.....	100
Tabela 13: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC.....	100
Tabela 14: dados obtidos por análise termogravimétrica das amostras da etapa 3.....	102
Tabela 15: Temperaturas de transição das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto.....	115
Tabela 16: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto..	115
Tabela 17: Temperaturas de transição das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto.....	117
Tabela 18: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto..	118

1 Introdução

O uso de materiais poliméricos tem crescido rapidamente nas últimas décadas, substituindo materiais tradicionais como madeira, vidro e metais em uma ampla variedade de aplicações. Este resultado é atribuído a um conjunto de fatores. Por um lado, nas últimas décadas houve tanto um aumento do crescimento da população global quanto uma mudança na forma de consumo da mesma, substituindo o uso de bens duráveis para produtos descartáveis (JAMBECK et al., 2015). Somado a isso, os polímeros apresentam características intrínsecas, como baixo custo, baixo peso, boas propriedades mecânicas, fácil processamento, possibilidade de obtenção de diferentes formatos, entre outras, às quais surgem como propriedades atraentes ao mercado atual (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013; MAMMOOR et al., 2013).

Da produção total global de plásticos, 36% refere-se à produção de polietileno (PE), 21% de polipropileno (PP), 12% de poli(cloreto de vinila) (PVC), e menos de 10% de poli(tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU) e poliestireno (PS) somados. No entanto, estes produtos se caracterizam pela produção originada a partir de combustíveis fósseis e sua virtual não biodegradabilidade, o que os torna materiais problemáticos após o seu uso (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Ainda, à ação de intempéries, os resíduos poliméricos são fragmentados em partículas na ordem mili e micrométrica, não visíveis a olho nu. A estas partículas menores se deu o nome de microplásticos, e estudos recentes demonstram que a presença desses fragmentos nos rios e oceanos tem se expandido aceleradamente nos últimos anos (ANDRADY, 2011).

Desta forma, a problemática dos resíduos sólidos tem se apresentado hoje como um dos maiores desafios dos espaços urbanos no mundo inteiro, em especial em países em desenvolvimento econômico (EZEAH; ROBERTS, 2012; MINGHUA et al., 2009). No contexto do Brasil, de forma geral, a prática de reciclagem tem se reformulado nos últimos anos, a começar pela implementação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) em 2010, a qual estabelece diretrizes para gestão e manejo de todos os tipos de resíduos sólidos. Apesar dos satisfatórios números em relação à reciclagem de materiais como alumínio e papel/papelão (87,2 e 52,3%, respectivamente), o país atingiu o valor de 8,2% de reciclagem de plásticos em 2017 (ABRELPE, 2017). Além disso, o país ainda encontra inúmeras outras dificuldades em relação à estrutura em que a reciclagem mecânica se encontra estabelecida, edificada a partir do trabalho virtualmente voluntário

da coleta dos resíduos pós-consumo urbanos realizado por coletores informais, através de uma prática marginalizada que carece de condições básicas de saúde, com riscos químicos, ergonômicos, mecânicos, biológicos e sociais (ALMEIDA et al., 2009; ARANTES; BORGES, 2013; VELLOSO; SANTOS; ANJOS, 1997). O que é gerado a partir disso é a exploração da indústria de reciclagem sob o catador e da precariedade das condições de vida e trabalho destes (BORTOLI, 2009). A partir deste cenário, a organização destes trabalhadores em associações e cooperativas têm surgido como uma alternativa para promover melhores condições de trabalho.

Por outro lado, inúmeras dificuldades encontram-se relacionadas à características intrínsecas de composição e processamento desses materiais. Dentre as diferentes formas de destinação dos resíduos, a reciclagem dos mesmos vem crescendo como uma alternativa econômica e ambientalmente vantajosa. Esta prática implica na transformação de resíduos sólidos em matéria-prima para fabricação de novos insumos ou produtos envolvendo alterações físicas e/ou físico-químicas, podendo ser dividida entre três tipos principais: mecânica, ou física; química; e energética (DEMAJOROVIC; LIMA, 2013; HAMAD; KASEEM; DERI, 2013). A reciclagem mecânica consiste na moagem do resíduo pós-consumo com posterior reprocessamento, podendo ser misturado com outro material, para a produção de um novo componente, o qual pode ser o mesmo de origem ou outro (YIN et al., 2015). As etapas básicas incluídas neste processo são a coleta, triagem, lavagem, secagem e moagem dos resíduos (RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017). A reciclagem química, por sua vez, consiste no retorno do polímero em óleos ou compostos de hidrocarbonetos no caso de poliolefinas, ou em seu monômero de composição primária, no caso de poliésteres e poliamidas (SASSE; EMIG, 1998). Enquanto que a reciclagem energética consiste na incineração de resíduos sólidos com recuperação de energia pela produção de calor e/ou eletricidade, sendo um processo utilizado quando a reciclagem mecânica não apresenta viabilidade técnica e/ou econômica (CHATZIARAS; PSOMOPOULOS; THEMELIS, 2014; MARIS et al., 2018).

Novas tecnologias de embalagem poliméricas têm surgido com o intuito de se obter materiais com melhores propriedades aliados a vantagens econômicas de mercado (ELIAS, 2011; OLIVEIRA; JESUS JR., 2005; SHAN et al., 2007). No entanto, muitas vezes essas alternativas resultam em produtos compostos por uma mistura de materiais incompatíveis entre si, e de formatos diversos, dificultando sua reciclagem

(ALBUQUERQUE E SOUZA DE OLIVEIRA; SANTANA; DUARTE, 2015; AUMNATE et al., 2016; COLTRO; DUARTE, 2013; SARANTÓPOULOS et al., 2017). Neste sentido, diferentes estudos têm sido realizados tanto em relação a processos de beneficiamento, como lavagem (REMÉDIO; ZANIN; TEIXEIRA, 1999), quanto de compatibilização de resíduos mistos (ARAUJO; MORALES, 2018; GAO et al., 2012; KACI et al., 2005; MARIS et al., 2018; PARK; LIM; NHO, 2015) e/ou sua modificação de propriedades (BAXI; PATHAK; PESHWE, 2011; BOLBA; SANTANA, 2018; LA MANTIA, 1993; UEHARA; FRANÇA; CANEVAROLO JUNIOR, 2015), tendo em vista à inserção destes resíduos pós-consumo no mercado.

Uma ampla fração dos materiais que apresentam adversidades na sua reciclagem são os polímeros flexíveis multicamadas. Estes apresentam uma estrutura composta por dois ou mais materiais diferentes, combinados através de processos como revestimento, laminação ou co-extrusão. São, em sua maioria, aplicados como embalagens de alimentos, e comumente compostos por polipropileno bi-orientado (BOPP), polietilenos linear de baixa densidade e de baixa densidade (PELBD e PEBD), ou poli(tereftalato de etileno) (PET), podendo estes estarem presentes como única camada polimérica ou associados entre si. Para o ganho de melhores propriedades de barreira, estes filmes podem apresentar uma camada de alumínio obtidas através de processos de metalização (30 nm) ou laminação (até 12 μm) (SARANTÓPOULOS et al., 2017). No entanto, em estudo realizado, verificou-se que, apesar de tratarem-se de resíduos com composição reciclável, de dezenove empresas recicladoras de PP contatadas, nenhuma relatou realizar a reciclagem de filmes de BOPP metalizados pós-consumo (CETEA, 2009). No município de Porto Alegre (RS), visitas à cooperativas de reciclagem indicaram que estes resíduos são classificados como rejeitos, sendo enviados à aterro sanitário, sem qualquer prática de beneficiamento destes materiais (ALBUQUERQUE, SANTANA, DUARTE, 2015).

Desta forma, devido à crescente demanda por práticas de reciclagem que elevem o índice de recuperação de resíduos pós-consumo, tornam-se relevantes estudos que apontem técnicas de viabilização das embalagens de filmes multicamadas metalizados e laminados. Esta prática, além de vantagens econômicas e ambientais, gera também um impacto positivo às cooperativas de reciclagem, visto que estas ampliam a quantidade e diversidade de resíduos com interesse econômico.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de aditivos estabilizantes, agentes compatibilizantes e modificador de impacto em blendas de PP/PE/PET provenientes de filmes multicamadas pós consumo, tendo em vista a sua valorização econômica, bem como a busca por alternativas à sua destinação final.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar os diferentes materiais triados e materiais descartados pelas cooperativas de reciclagem em Porto Alegre, apontando as dificuldades encontradas por estas na cadeia de reciclagem;
- Determinar as condições ótimas de limpeza na etapa de beneficiamento de resíduos pós-consumo de filmes multicamadas metalizados e laminados coletados em cooperativa de reciclagem;
- Identificar a composição, em especial a fração polimérica, destes resíduos;
- Analisar o efeito da incorporação de aditivos estabilizantes, como antioxidantes primário, secundário, e absorvedor de UV, frente a ensaio de exposição à radiação UV;
- Analisar o efeito da incorporação de agentes compatibilizantes comerciais, sendo eles polietileno (PE-gMA) e polipropileno (PP-gMA) grafitizados com anidrido maleico, nas propriedades térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas do material;
- Analisar o efeito da incorporação de modificador de impacto composto por copolímero de propileno com cadeias aleatórias de etileno (EPR), nas propriedades térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas do material.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos

3.1.1 Cenário Global

A Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (GRSU) apresenta-se hoje como um dos maiores desafios dos espaços urbanos do mundo. Estes desafios surgem em especial nas regiões em desenvolvimento econômico, nos quais o constante crescimento populacional e acelerada urbanização e expansão econômica estimulam a geração de resíduos sólidos, enquanto que recursos financeiros, humanos e outros são escassos (DIAZ et al., 2005; EZEAH; ROBERTS, 2012; IGONI et al., 2007; MINGHUA et al., 2009; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2005). A Gestão de Resíduos Sólidos contempla a coleta, transporte, tratamento e disposição final (reuso, reciclagem, incineração ou envio à aterros sanitários) (DIAZ et al., 2005; IMAM et al., 2008).

Em países em desenvolvimento econômico, os problemas mais recorrentes associados à gestão de resíduos sólidos são: irregular e reduzida cobertura do sistema de coleta; disposição informal (a céu aberto, queima sem controle de poluição de ar e água); atividades de coleta informal (IMAM et al., 2008; SEPÚLVEDA, 2016) falta de dados confiáveis de caracterização e geração de resíduos (WILSON et al., 2012); falta de legislação propícia (MINGHUA et al., 2009); e falta de educação ambiental pública (CHUNG; LO, 2008).

No entanto, estudos apontam uma forte dependência de uma separação e coleta adequada dos resíduos para a execução de um sistema de gerenciamento de resíduos eficiente (KROOK; MÅRTENSSON; EKLUND, 2007; REIJNDERS, 2000). Em um estudo comparativo entre os sistemas de gestão de resíduos municipais de Berlim e Cingapura, os autores ressaltaram a importância de procedimentos realizados como: desenvolvimento de uma tecnologia de triagem do resíduo doméstico misto (ou orgânico); pré-tratamento mecânico-biológico deste resíduo; recuperação de resíduos provenientes de processos de incineração, bem como eficiência na obtenção energética da partir deste processo. Ainda, para ambos municípios, a disposição final em aterros surge como a última opção no tratamento de resíduos urbanos, enquanto que a incineração de não-recicláveis é praticada com 90% dos resíduos em Cingapura e 54% em Berlim. Na Alemanha, leis e diretrizes têm sido estabelecidas para desenvolver o

sistema de gestão de resíduos, e hoje o país apresenta um dos maiores índices de reciclagem mundial, e as emissões de carbono associados a geração de resíduos no país chegam a ser até cinco vezes menores em comparação ao valor emitido pelo Reino Unido (MÜHLE; BALSAM; CHEESEMAN, 2010).

A caracterização e geração de resíduos são propriedades comumente associadas ao padrão e estilo de vida dos habitantes locais. A composição dos resíduos de países em desenvolvimento é majoritariamente composta por material orgânico, ao mesmo tempo em que uma menor quantidade de resíduos total é gerada (DIAZ et al., 2005). Segundo Pokhrel e Viraraghavan (2005), aproximadamente 70% dos resíduos de Kathmandu (Nepal) são compostos por material orgânico, seguido de 9,5% de plástico, 8,5% de papel e 9,5% de outros como têxteis, madeira, resíduos de construção, entre outros. Em Castelló de la Plana (Espanha), a fração de biodegradáveis é menor: 57 % de material orgânico, seguido de 15% de papel/papelão, 10% de plástico, 7% de vidro e 11% de outros (BOVEA et al., 2010).

Wilson, Velis and Cheeseman (2006) estudaram as atividades de reciclagem informais em sistemas de gestão de resíduos sólidos urbanos em países em desenvolvimento econômico, como Egito, México, Colômbia, Costa Rica e Argentina. Os autores reportaram a falta de condições básicas de trabalho ou meios de subsistência em que milhares de trabalhadores cuja renda provém exclusivamente do mercado de reciclagem atuam. O estudo enfatiza também a importância de governos municipais não excluírem estes trabalhadores, mas incluí-los no sistema de gestão de resíduos sólidos urbano. A mesma proposta é também apresentada por Sharholy et al. (2008), os quais ainda propõe a possibilidade de promover microempresas como uma forma efetiva de estender o mercado de reciclagem. Os autores salientam a necessidade da Índia em investir em educação ambiental para conscientização da população, elaboração de uma legislação mais rigorosa, sistemas de coleta mais organizados, recipientes de resíduos propícios, veículos de transporte, e a separação na fonte de resíduos compostáveis de resíduos recicláveis. O número estimado de recicladores informais em algumas cidades do mundo são 170.000 in Déli (Índia), 120.000 em Dhaka (Bangladesh), 40.000 em Bengaluru (Índia), 3.465 em Managua (Nicaragua), 2.300 em Belo Horizonte (Brasil), 176 em Cañete (Peru) e 39 em Ghorari (Nepal) (WILSON et al., 2012).

Na cidade de Bogotá, Colômbia, a maior fração dos resíduos gerados não passam por um pré-tratamento antes da disposição final, causando danos ambientais e impedindo a recuperação de potenciais recursos materiais. Além disso, é relatado que no município o desenvolvimento de sistemas de coleta e triagem dos resíduos dependem intimamente no valor de mercado destes produtos (SEPÚLVEDA, 2016).

Imam et al. (2008) realizaram um estudo de visão geral da gestão de resíduos sólidos em Abuja, capital da Nigéria. Os autores relatam a existência de inúmeros problemas, como: falta de veículos de coleta em condições propícias; necessidade de cooperação entre comunidades, setor informal e autoridades e coletores formais de resíduos; irregularidade da coleta formal, não-existência de aterros sanitários para disposição de resíduos, sendo estes ainda descartados em lixão. Além disso, os autores relataram que a única atividade de reciclagem realizada na cidade é feita informalmente por pessoas excluídas de oportunidades formais de trabalho. Na China, Chung e Lo (2008) identificaram uma falta de conhecimento em relação à gestão de resíduos dos próprios administradores deste setor, considerando-a “alarmantemente inadequadas” para uma boa atuação. O estudo foi baseado em 174 perguntas em um questionário realizado em três diferentes cidades. Os autores apontaram a necessidade de um contínuo treinamento com o intuito de induzir um maior comprometimento destes com a gestão de resíduos.

3.1.2 Cenário Nacional

Tendo em vista o estímulo de práticas que contemplem uma mudança para uma cultura mais sustentável e em harmonia com o meio ambiente, foi sancionada em 2010 a Lei Federal 12.305/10, a qual institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A PNRS estabelece diretrizes para gestão e manejo de todos os tipos de resíduos sólidos, salvo os radioativos, e se dá a partir de um conjunto de instrumentos que objetivam diminuir o número de resíduos gerados e um aumento na reutilização e reciclagem dos mesmos. Um dos pontos principais presentes na PNRS é a introdução da responsabilidade compartilhada entre poder público, população e empresas produtoras de embalagens ou outros materiais descartados pós consumo, designando uma ordem de prioridades: primeiramente, não geração de resíduos; em segundo, redução, reutilização, reciclagem ou tratamento dos resíduos sólidos; e por último, disposição final

ambientalmente adequada de rejeitos. Do poder público, a Lei Federal torna obrigatório o desenvolvimento de sistemas de coleta seletiva para recolhimento dos resíduos recicláveis, privilegiando a integração de associações e cooperativas de recicladores nesse processo, bem como a extinção de lixões a céu aberto, e a implementação de um Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PMGIRS). Da população, é exigida a separação correta dos resíduos em material úmido (não-reciclável) e seco (reciclável), bem como seu correto descarte para a realização da coleta. De fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, é requerido o investimento no desenvolvimento e comercialização de produtos aptos à reutilização, reciclagem ou outra forma de destinação ambientalmente adequada, cuja fabricação e uso gerem a menor quantidade possível de resíduos, e divulgações de informação relacionados às formas de evitar a geração de resíduos sólidos, ou seja, incentivos à educação ambiental dos consumidores de seus produtos (BRASIL, 2010).

A PNRS utiliza a definição de resíduos sólidos presente na Norma ABNT NBR 10004:2004, segundo a qual resíduos sólidos contemplam:

resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) englobam os resíduos domiciliares, ou seja, originários de atividades domésticas em residências urbanas, bem como resíduos de limpeza urbana, originários da varrição, limpeza de logradouros, vias públicas, e outros serviços de limpeza urbana. A mesma legislação define rejeitos como os resíduos sólidos que não apresentam tecnologias disponíveis e economicamente viáveis para seu

tratamento e/ou recuperação, e, portanto, a sua destinação é a disposição final ambientalmente adequada em aterros sanitários (BRASIL, 2010).

Segundo ABRELPE (2017), no ano de 2017 no Brasil foram geradas 214.868 toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos (RSU) no país, o equivalente a 78,4 milhões de toneladas anuais. Dessa quantidade, aproximadamente 91,2% foram coletadas, sendo, portanto, o restante descartado de forma imprópria. No ano de 2017, a média de geração de RSU per capita é de 1,035 kg/hab./dia, com crescimento de 0,48% em relação a 2016. Ainda, desde o ano de 2009 é observado um aumento percentual na geração de RSU per capita ano após ano (ABRELPE, 2008-2017). Em relação à disposição final dos resíduos, em 2017, apenas 59,1% do total coletado foram destinados em aterros sanitários, sendo o restante despejado em locais inadequados como lixões (18,0%) ou aterros controlados (22,9%), os quais não possuem um sistema adequado para proteção à degradação do meio ambiente (ABRELPE, 2017).

3.1.3 Cenário do município de Porto Alegre (RS), Brasil

Porto Alegre é a capital do Estado do Rio Grande do Sul (RS), situado na região Sul do Brasil. O município se estende em uma área de 495,4 km², com uma população estimada de 1.479.101 habitantes e densidade populacional de 2.837,5 hab./km², segundo censo do IBGE (2018). Em comparação a outros municípios do Brasil, Porto Alegre apresenta um dos maiores Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) e um dos mais baixos índices de analfabetismo de pessoas com quinze anos ou mais (IBGE, 2017). De acordo com IBGE (2010), a capital tem apresentado uma tendência de desaceleração do crescimento populacional desde o censo demográfico de 1970. Em 2010, apesar da média salarial por habitante ser de 4,2 salários mínimos, 25,6% dos domicílios ainda apresentavam uma renda mensal de 0,5 salários mínimos, indicando a existência de uma alta desigualdade social na população.

Segundo ABRELPE (2017), a geração de RSU per capita na região Sul em 2017 foi de 0,757 kg/hab./dia, sendo geradas 22.429 toneladas diárias. A Região Sul foi responsável pela coleta de aproximadamente 10,9% do total de RSU coletado no Brasil em 2017, sendo coletados 95,09% dos resíduos gerados na região. Em relação à coleta seletiva, 90,5% dos municípios da região Sul afirmaram apresentar um sistema de

coleta. No entanto, é oportuno ressaltar que estes sistemas não necessariamente abrangem toda a área urbana. A Figura 1 apresenta o percentual de municípios em cada região do Brasil que dispõem de um sistema de coleta seletiva. É possível observar que a região Sul detém a maior cobertura em termos municipais. No entanto, do total coletado, apenas 70,2% foi disposto em aterro sanitário, enquanto 18,2% foi encaminhado a aterros controlados, e 11,6% dispostos em lixões.

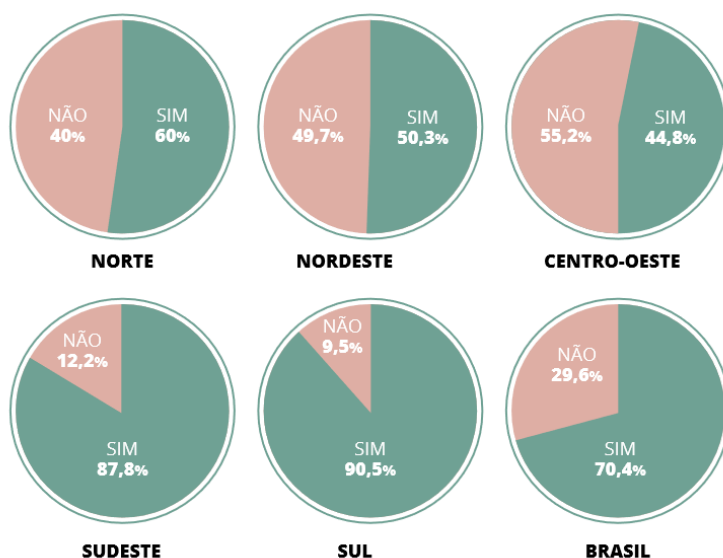


Figura 1: Municípios com ou sem sistema de coleta seletiva implantada nas diferentes regiões do Brasil.

Fonte: (ABRELPE,2017)

Apesar da implementação do sistema de coleta seletiva ter se tornado obrigatório apenas após a elaboração da PNRS, Porto Alegre já havia introduzido o procedimento em 1990, e em 1996 já abrangia a totalidade do município. O RSU gerado em Porto Alegre é comumente dividido em diferentes grupos: Resíduos Sólidos Domiciliares (RSD) - material úmido e seco (recicláveis); e Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) – RSD mais Resíduos de Serviço de Saúde (RSS), industriais, comerciais, e coletados em espaços públicos, como de varrição e capina. Em 2011 a média de RSD gerada foi de 0,78 kg/hab./dia, enquanto a de RSU foi de 1,27 kg/hab./dia. Em estudo realizado pela Prefeitura Municipal de Porto Alegre em conjunto com o Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU), foi observado que, embora o número de habitantes constitua um fator importante na geração de resíduos, este tende a acompanhar a renda média da

população economicamente ativa (PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE; DMLU, 2013)

Em relação à caracterização física dos resíduos coletados em Porto Alegre, a composição dos RSD é apresentada na Figura 2.

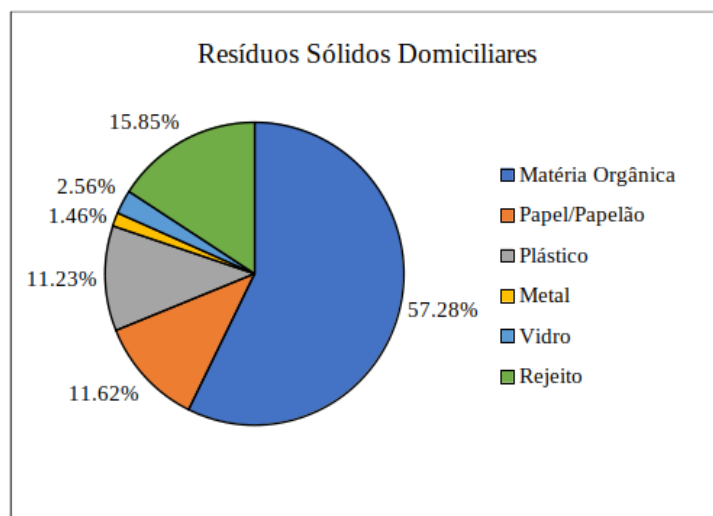


Figura 2: Caracterização física dos resíduos sólidos domiciliares de Porto Alegre. Fonte: (PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE; DMLU, 2013)

Para a coleta de RSD, é obrigatória a segregação prévia dos resíduos entre úmido (material orgânico) e seco (reciclável) por parte da população. A coleta é então feita separadamente. Para o resíduo úmido, dois sistemas distintos foram desenvolvidos: porta-a-porta e automatizada. A coleta porta-a-porta abrange a totalidade da área urbana (incluindo locais de difícil acesso), exceto nos locais onde a coleta automatizada foi implantada. Para a coleta do resíduo seco, o sistema de coleta seletiva abrange 100% da área urbana. A frequência de coleta varia de acordo com o bairro, podendo ocorrer entre duas a três vezes por semana nas regiões centrais, e uma nos demais locais. Após a coleta, estes são encaminhados para uma associação ou cooperativa de reciclagem, também chamadas de unidades de triagem, onde serão triados de acordo com sua composição (PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE; DMLU, 2013).

3.1.4 Associações e Cooperativas de Reciclagem

Estima-se que há em torno de 800.000 catadores de resíduos no país (CEMPRE, 2013). No entanto, apenas em 2002 a atividade de catador de resíduo foi incluída como uma ocupação formal no Brasil pela Classificação Brasileira de Ocupações (CBO) (MINISTÉRIO DE ESTADO DO TRABALHO E EMPREGO, 2002). Tal reconhecimento mostrou-se importante para possibilitar acesso a recursos oferecidos pelo Governo Federal, formação de organizações de trabalhadores como associações e cooperativas, e relação com outros órgãos como prefeituras e Organizações Não Governamentais (ONG's) (ARANTES; BORGES, 2013). Apesar disso, a função ainda se coloca como uma atividade marginalizada, e catadores trabalham sem vínculo empregatício, em geral ganhando menos que um salário mínimo e sob exploração da indústria de reciclagem, se mostrando ainda uma alternativa de trabalho e renda para uma parcela da população com baixa escolaridade, em sua maioria mulheres (BORTOLI, 2009; MEDEIROS; MACÊDO, 2006). De forma geral, durante a atividade, os catadores são expostos a condições alarmantes de trabalho, com riscos químicos, ergonômicos, mecânicos, biológicos e sociais (ALMEIDA et al., 2009; ARANTES; BORGES, 2013; VELLOSO; SANTOS; ANJOS, 1997). As ações políticas implementadas aos catadores se colocam como políticas limitadas à inclusão social, carecendo de políticas públicas de trabalho e renda. O que é gerado a partir disso é a continuidade da exploração da indústria de reciclagem sob o catador e da precariedade das condições de vida e trabalho destes (BORTOLI, 2009).

A partir deste cenário, a organização destes trabalhadores em associações e cooperativas têm surgido como uma alternativa para promover melhores condições de trabalho. Quando registrados na Prefeitura Municipal, estes grupos passam a receber uma contribuição financeira e de infraestrutura para exercer as atividades de reciclagem, como recebimento, triagem e beneficiamento dos materiais (VELLOSO, 2005). Ainda assim, em um estudo realizado em uma cooperativa de reciclagem localizada na região metropolitana de Curitiba, observou-se inúmeras circunstâncias de trabalho que carecem de condições ergonômicas, como: uso inadequado ou até mesmo ausência de Equipamentos de Proteção Individuais (EPI's), presença de materiais perigosos como resíduos eletrônicos e hospitalares misturados aos RSD, falta de segurança operacional individual e coletiva de prensa elétrica, problemas de ordem postural, carregamento de carga e repetitividade de tarefas (WEDDERHOFF, 2012).

A comercialização dos resíduos triados ocorre através da negociação direta entre recicladores e compradores, sem a intermediação do poder público. A Figura 3 apresenta os preços de comercialização dos principais produtos de diferentes Estados do Brasil em reais por tonelada de material. Estes são fornecidos pelas próprias associações e cooperativas regularmente ao Compromisso Empresarial para a Reciclagem. É possível observar tanto a variação do valor destes produtos em relação ao Estado onde estes são vendidos, quanto ao tipo de beneficiamento a que estes são submetidos, no caso somente prensado (P) ou prensado e limpo (PL).

	PAPELÃO	PAPEL BRANCO	LATAS DE AÇO	ALUMÍNIO	VIDRO INCOLOR	VIDRO COLORIDO	PLÁSTICO RÍGIDO	PET	PLÁSTICO FILME	LONGA VIDA
SP										
SÃO PAULO	550PL	550L		4400L	180L	-		2100P		250PL
COTIA	550PL	500L	500L	4000L	155		1400P	2700P	1500P	250P
MG										
BELO HORIZONTE	590PL	900PL	580L	4000P	70L		1500P	3000P	500PL	200PL
RJ										
MESQUITA	400L	500L	450L	4000P	60L		1100P	2000P	800PL	100PL
BARRA MANSA	480PL	500PL	450	4200	80		800	1700	400	140
SC										
FLORIANÓPOLIS	410L	460L	500	4200L	80L		1750P	2100P	800PL	240L

Figura 3: Preço de produtos pós-consumo comercializados por associações e cooperativas do Brasil.
Fonte: (CEMPRE. Acesso em Maio de 2020).

Diversos estudos realizados em associações e cooperativas de reciclagem relatam que o mercado de reciclagem se trata de um mercado oligopsônico, caracterizado por um pequeno número de compradores e inúmeros vendedores. Neste caso, os recicladores ficam dependentes do preço de comercialização ofertado por compradores intermediários no processo, informalmente chamados de atravessadores. Essa forma de comércio simplifica a aquisição de materiais recicláveis por parte das indústrias, visto que estas passam a adquirir o material pós-consumo diretamente dos intermediários em uma maior quantidade do que seria possível comprando diretamente das associações e cooperativas. No entanto, este processo limita o valor do produto oferecido pelos catadores, e inviabiliza a garantia de melhora de rendimentos com o aumento da produção, como é comum na maioria das relações comerciais (AQUINO;

CASTILHO JR.; PIRES, 2009; BOSI, 2008; CAROLINE CABRAL DA FONSECA et al., 2017; WEDDERHOFF, 2012).

As relações predominantes na cadeia de reciclagem podem ser representadas através de um gráfico de pirâmide, conforme Figura 4. A cadeia pode ser estruturada em cinco níveis diferentes: na base se encontram os catadores autônomos, que coletam os resíduos nas ruas, os armazenam em carrinhos, carroças ou até mesmo sacolas, e então vendem para pequenos sucateiros, situados no segundo nível da pirâmide. Por seu trabalho ser realizado dessa forma, torna-se importante a catação de materiais de alto valor agregado e que ocupem pouco volume e de baixo peso. São mais desejados, portanto, latinhas de alumínio, caixas de papelão, e garrafas PET. Quando os catadores se juntam para a formação de associações ou cooperativas, é viabilizada a coleta de resíduos em quantidades maiores, o que possibilita a venda de seus produtos para médios sucateiros, os quais, em geral, pagam um valor mais alto do que os pequenos sucateiros do segundo nível da cadeia, devido ao material muitas vezes se encontrar tanto em maior quantidade quanto com algum processo de beneficiamento, como prensagem. Estes médios sucateiros se encontram no terceiro nível da cadeia, e são organizações com maior capacidade de processamento de material e estocagem, os quais podem vender esses materiais para organizações maiores, como grandes sucateiros e aparistas, ou diretamente para indústrias recicladoras. Os grandes sucateiros e aparistas caracterizam-se por estabelecimentos com capacidade de processar, no mínimo, 100 toneladas de material por mês, e, portanto, vendem seu material diretamente para a indústria recicladora, a qual realiza o processo de reciclagem em si, transformando o material pós-consumo em matéria-prima para processamento novamente. É interessante observar que este material transformado retorna ao catadores na cadeia após seu consumo na forma de material reciclado (ARANTES; BORGES, 2013; DEMAJOROVIC et al., 2014).



Figura 4: Representação em pirâmide da cadeia de reciclagem. Fonte: (DEMAJOROVIC et al., 2014).

A partir disso, uma proposta para agregar valor aos produtos é a formação de uma rede formada pelas associações e cooperativas para realizar a comercialização dos produtos com as indústrias recicladoras. Em um estudo realizado em Florianópolis, atuando em rede estes grupos podem obter uma agregação de valor aos materiais recicláveis de aproximadamente 32%, sendo, no entanto, fundamental o apoio da Prefeitura para o desenvolvimento desta rede, visto que trata-se de um serviço de utilidade pública e saneamento básico, setores de responsabilidade do poder público (AQUINO; CASTILHO JR.; PIRES, 2009).

Outro possível processo para agregar valor aos produtos comercializados pelos recicladores é a partir do beneficiamento dos resíduos pós-consumo. Processos de limpeza e secagem, moagem, aglutinação, compactação, entre outros, elevam o valor de comercialização dos resíduos, visto que estes são processos indispensáveis para a reciclagem mecânica de grande parte dos resíduos, como plásticos. No entanto, é recorrente a falta de equipamentos necessários para realizar estes beneficiamentos, sendo a triagem com posterior compactação dos resíduos através do uso de prensas o único processo realizado na maioria das associações e cooperativas de reciclagem (CAROLINE CABRAL DA FONSECA et al., 2017; WEDDERHOFF, 2012).

3.2 Reciclagem no Brasil

Os polímeros se tornaram materiais onipresentes no cotidiano da sociedade moderna, tendo substituído diferentes materiais como madeira, metal, couro, papel, e cerâmicos nas mais variadas aplicações nas últimas décadas. O mercado de embalagens se tornou dominante dentre os setores da indústria de polímeros a partir de uma mudança na forma de consumo moderna de bens duráveis para produtos descartáveis, passando de <1% na década de 1960 para >10% já no ano de 2005 nos países média e alta renda (JAMBECK et al., 2015). Segundo estimativas de Geyer, Jambeck e Law (2017), até o ano 2017 foram gerados 8.300 milhões de toneladas métricas de plásticos virgens no mundo. Apenas no ano 2015 foram produzidas 6.300 Mt de resíduos plásticos, sendo que 9% destes foram reciclados, 12% incinerados e uma vasta maioria de 79% acumulada em aterros sanitários ou ainda destinado de forma inadequada, com em aterros controlados ou lixões a céu aberto. Da produção total de plásticos, 36% refere-se à produção de polietileno (PE), 21% de polipropileno (PP), 12% de policloreto de vinila (PVC), e menos de 10% de politereftalato de etileno (PET), poliuretano (PU) e poliestireno (PS) somado (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Estes produtos se caracterizam pela produção originada a partir de combustíveis fósseis e sua virtual não biodegradabilidade, o que os torna materiais problemáticos após o seu uso. Ainda, a ação de intempéries, como radiação UV-B, fragmenta os resíduos poliméricos em partículas na ordem mili e micrométrica, não visíveis a olho nu. A estas partículas menores se deu o nome de microplásticos, e estudos recentes demonstram que a presença desses fragmentos nos rios e oceanos tem se expandido aceleradamente nos últimos anos. A morfologia irregular e a estrutura química apolar de um grande número de polímeros, como as poliolefinas, tornam os microplásticos um concentrador de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), os quais acabam sendo ingeridos por animais marinhos como plânctons, base da cadeia alimentar, podendo gerar sérias consequências à vida como um todo (ANDRADY, 2011).

A reciclagem de materiais poliméricos implica a transformação de resíduos sólidos em matéria-prima para fabricação de novos insumos ou produtos envolvendo alterações físicas e/ou físico-químicas. A reciclagem pode ser dividida em três diferentes tipos: mecânica, ou física; química; e energética (DEMAJOROVIC; LIMA, 2013; HAMAD; KASEEM; DERI, 2013). A reciclagem mecânica consiste na moagem do resíduo pós-consumo com posterior reprocessamento, podendo ser misturado com

outro material, para a produção de um novo componente, o qual pode ser o mesmo de origem ou outro (YIN et al., 2015). As etapas básicas incluídas neste processo são a coleta, triagem, lavagem, secagem e moagem dos resíduos (RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017). A reciclagem química, por sua vez, consiste no retorno do polímero em óleos ou compostos de hidrocarbonetos no caso de poliolefinas, ou em seu monômero de composição primária, no caso de poliésteres e poliamidas. Estes compostos, podem então ser utilizados como matéria-prima para a produção de novos polímeros ou na indústria petroquímica (SASSE; EMIG, 1998). A reciclagem energética consiste na incineração de resíduos sólidos com recuperação de energia pela produção de calor e/ou eletricidade. É um processo utilizado quando a reciclagem mecânica não apresenta viabilidade técnica ou econômica devido à alta contaminação dos resíduos, bem como dificuldade na separação dos materiais contidos no produto ou ainda pela possibilidade de alta perda do desempenho mecânico com o reprocessamento do material para uso posterior (CHATZIARAS; PSOMOPOULOS; THEMELIS, 2014; MARIS et al., 2018).

Até o início da década de 1970, a política predominante para a gestão de resíduos compreendia o tratamento do resíduo a partir de um modelo linear de desenvolvimento, a qual supunha a natureza como fonte inesgotável de recursos materiais e energéticos, e com capacidade ilimitada para disposição. Dessa forma, recursos naturais e energéticos eram produzidos e consumidos, e posteriormente dispostos em aterros ou lixões sem métodos de reaproveitamento material e energético durante estas etapas. Em meados da década de 70, a partir do crescimento de problemas ambientais gerados com o consumo desenfreado e a falta de alternativas de destinação dos resíduos, dá-se início a uma mudança de visão da nossa relação com os resíduos gerados pelas indústrias modernas. Neste momento surge um modelo baseado em ciclos de vida e integração da gestão de resíduos sólidos. Esta nova concepção compreende não somente a coleta e tratamento do resíduo pós-consumo, mas a redução dos resíduos na fonte, e disposição adequada de todos os subprodutos e produtos finais de produção (DEMAJOROVIC, 1995).

No Brasil, a PNRS prevê a implantação de um sistema de logística reversa por fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos pós-consumo de: pilhas e baterias, pneus, óleos lubrificantes (tanto seus resíduos quanto embalagens), lâmpadas fluorescentes, e Resíduos de Equipamentos Eletro-eletrônicos (REEE) e seus componentes. No caso de embalagens em geral, em novembro de 2015 foi assinada a

primeira fase do Acordo Setorial para a Implementação de um Sistema de Logística Reversa de Embalagens em Geral, tendo a duração de 24 meses e a participação de 20 associações representantes dos setores de papel, plástico e alumínio, e 3.786 empresas (BRASIL, 2015). Esta primeira etapa teve suas metas estabelecidas alcançadas, atingindo um aumento de 31,9% na taxa de recuperação de resíduos, e redução de 21,3% na quantidade de embalagens enviadas a aterros. Para esses resultados, foram necessárias diversas ações divididas em três segmentos principais: Pontos de Entrega Voluntária (PEVs), a partir da instalação destes; capacitação, gestão, adequação e estruturação de associações e cooperativas de catadores; e ações voltadas à educação ambiental da população (CEMPRE; LENUM AMBIENTAL, 2017).

A Figura 5 apresenta os índices de resíduos gerados de plástico, papel/papelão e alumínio nos anos de 2012 a 2017. A Figura 6 apresenta os índices de recuperação destes resíduos neste período. Estes dados se encontram disponíveis no Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). É possível observar que, com exceção do ano 2012, os materiais gerados em maior quantidade neste período são os constituídos de papel ou papelão, seguido dos plásticos, e por último o alumínio. No entanto, apenas uma pequena parcela dos plásticos gerados foram recuperados, alcançando um índice máximo de 8,2 % nos anos de 2016 e 2017. O alumínio configura o material com maior índice de recuperação, chegando até a 87,2% de reciclagem, enquanto que o papel/papelão alcançaram 52,3% em 2017.

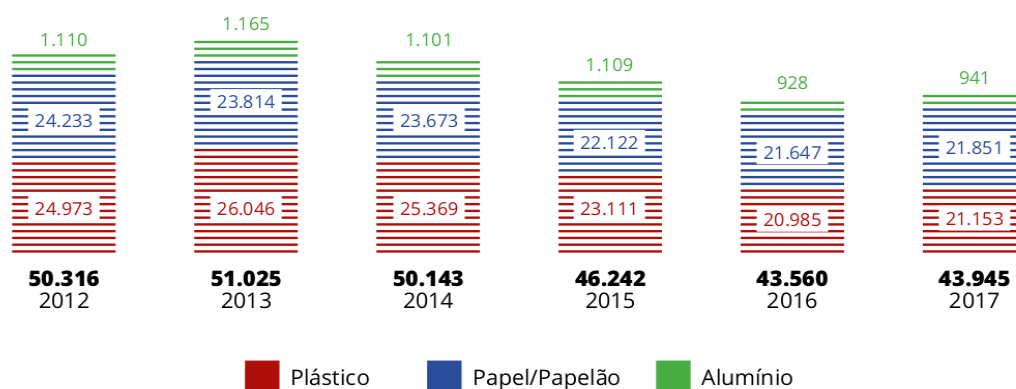


Figura 5: Índice de resíduos gerados de plástico, papel/papelão e alumínio entre 2012 e 2017 no Brasil.

Fonte: ABRELPE (2017).

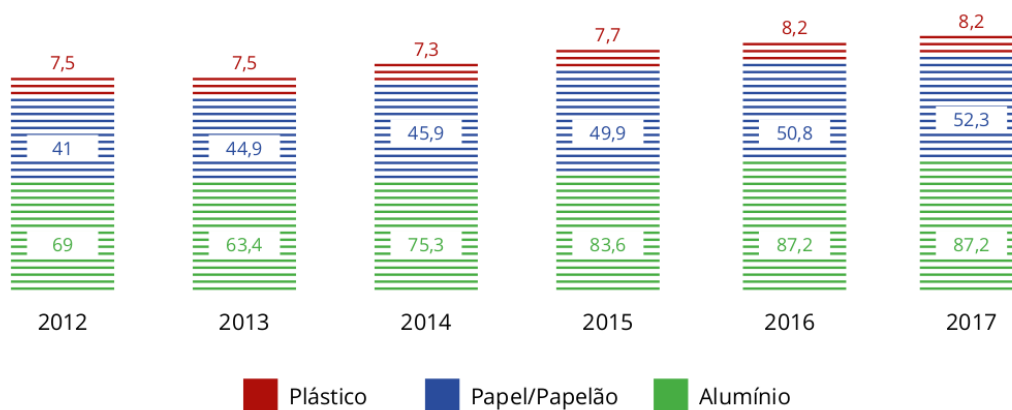


Figura 6: Índice de recuperação de recicláveis entre os anos de 2012 e 2017. Fonte: ABRELPE (2017).

As principais dificuldades relatadas pelos recicladores neste mercado se relacionam com a falta de subsídios fiscais, programas de coleta seletiva e alto custo de energia elétrica para o processo. Os incentivos fiscais aplicados pelos governos é uma forma de diminuir impostos sobre materiais reciclados, promovendo um aumento da reciclagem. No entanto, a falta desses incentivos tem como consequência o surgimento de um mercado caracterizado por transações ilegais de comércio. A separação dos resíduos na fonte promove um material reciclável mais limpo, diminuindo o custo do processo de reciclagem, conforme já relatado (PACHECO; RONCHETTI; MASANET, 2012). Em relação a reciclagem específica de plásticos, visto os baixos índices de recuperação dos mesmos, as maiores dificuldades contemplam a susceptibilidade destes materiais à processos de degradação durante o reprocessamento ou vida útil, falta de incentivos fiscais (é apontado a existência de altos valores de tributação sobre produtos reciclados) dificuldade de limpeza, limitação de aplicação do produto reciclado (proibido o seu uso em contato direto com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos ou materiais de uso hospitalar devido ao risco de contaminação), dificuldade de separação de outros materiais, heterogeneidade do polímero reciclado, possibilidade de liberação de gases tóxicos (como HCl no caso da reciclagem do PVC, por exemplo), competição no mercado com material virgem, oscilação da quantidade gerada anualmente (BAHLOULI et al., 2012; BRANDRUP, 1992; JMAL et al., 2018; MARTINS; PAOLI, 2002; PACHECO; RONCHETTI; MASANET, 2012; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Das 86,4 milhões de toneladas de resíduos geradas no Brasil em 2000, 3% eram

constituídos por resíduo plástico. As principais aplicações destes materiais após a sua reciclagem no Brasil são baldes, sacos de lixo, mangueiras, embalagens de produtos de limpeza, químicos e elétricos, e *flakes* (material reciclado moído) (PACHECO; RONCHETTI; MASANET, 2012).

3.3 Embalagens flexíveis: filmes, composição e reciclagem mecânica

Em 2009, os plásticos flexíveis representaram a terceira maior parcela de vendas do mercado de embalagem no Brasil, chegando a 22% de participação, atrás apenas dos plásticos rígidos (27%) e do papel e papelão (26%). Em valores absolutos, em 2015, estima-se que houve o consumo de aproximadamente 303,5 mil toneladas de material para a produção de 156,8 bilhões de unidades de embalagens flexíveis no país. Dentre os principais mercados consumidores de embalagens flexíveis se encontram os de biscoitos, alimentos para animais, refresco em pó, café, salgadinho, creme dental, entre outros (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).

Segundo (SARANTÓPOULOS et al., 2017), embalagens plásticas flexíveis são “aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 μ m”. As principais vantagens atribuídas a esses tipos de embalagem é a otimização da relação de sua massa e a do produto armazenado, bem como a otimização de propriedades a partir de fatores como, por exemplo, número de camadas, materiais utilizados, espessura e processo de obtenção. Filmes monocamadas caracterizam-se por serem compostos por um único material, ou por uma mistura mecânica de dois materiais diferentes (como PEBD/PELBD), chamada de blenda polimérica. Por outro lado, filmes flexíveis multicamadas apresentam uma estrutura composta por dois ou mais materiais diferentes, combinados através de processos como revestimento, laminação ou coextrusão. Apesar da possibilidade de um melhor desempenho do material a partir da combinação das propriedades dos diferentes materiais presentes em uma embalagem plástica flexível, embalagens multicamadas podem apresentar dificuldade tanto na sua produção quanto durante seu uso, dada a possibilidade de delaminação de camadas. Por este motivo, é comum o uso de adesivos e resinas adesivas para contornar esta dificuldade.

Diferentes produtos requerem uma combinação de propriedades, e, desta forma, são diversos os materiais e processamentos aplicados para embalagens flexíveis de alimentos secos. Vale ainda ressaltar a necessidade para a indústria de uma boa qualidade de impressão como ferramentas de *marketing*. Em geral, polietilenos são utilizados para se obter resistência mecânica, barreira ao vapor d'água e à gordura, bem como vedação e flexibilidade na embalagem. Blendas de PELBD e PEBD são empregadas devido às melhores propriedades do PELBD, aumentando a resistência ao impacto, tensão e módulo de elasticidade, enquanto que o PEBD melhora as condições de processamento e a transparência de filmes (BECKER; NETO, 2002; YAMAGUCHI; ABE, 1999). Dessa forma, na produção de embalagens na forma de filmes flexíveis, blendas de PP e PE podem ser usadas para se melhorar a barreira à gordura da estrutura, enquanto que PET e PA-6 para promover barreira à O₂. O processo de deposição de alumínio evaporado sobre um substrato na forma de uma fina camada (40 a 100 nm), chamado metalização, aumenta em 20 a 100 vezes as propriedades barreira do material. Neste sentido, polipropileno bioorientado (*biooriented polypropylene* - BOPP) e PET são considerados materiais ideais para receber a metalização devido às suas propriedades superficiais e estabilidade dimensional. O processo de coextrusão também se coloca como uma forma de se promover propriedades de barreira com redução de espessura da embalagem (FERREIRA, 2016; OLIVEIRA; JESUS JR., 2005; SUGIUTI, 2011).

Estruturas comuns de filmes flexíveis são: BOPP/impressão/BOPP, PEBD/PA/PEBD, BOPP/copolímero de etileno-álcool vinílico/BOPP, PET/PEBD, Poliamida/BOPP, PET/impressão/PELBD (COLTRO; DUARTE, 2013; OLIVEIRA; JESUS JR., 2005).

3.3.1 Polietilenos – PEs

A estrutura básica do polietileno é $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, podendo conter ramificações (cadeias laterais) em maior ou menor quantidade, e sua estrutura química é apresentada na Figura 7. O grau de ramificação e o comprimento desta exerce significativa influência nas propriedades do material, uma vez que pode interferir no processo de cristalização do mesmo, e conseqüentemente na sua densidade. Tratando-se de polímeros semicristalinos, a fase cristalina favorece o desempenho frente a solicitações mecânicas, enquanto que as regiões amorfas contribuem para elasticidade e flexibilidade do mesmo. De acordo com o grau de ramificação, e, portanto, densidade

do material, os polietilenos podem ser classificados em ao menos três grandes grupos principais, sendo estes: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), e polietileno de alta densidade (PEAD) (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003; MARK, 1998).

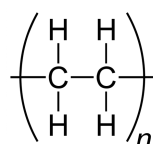


Figura 7: Estrutura molecular do polietileno.

O PEBD caracteriza-se por uma mistura de longas cadeias principais de tamanhos variados e com ramificações primárias e secundárias de comprimentos diversos. Essas ramificações muitas vezes são tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Sua densidade varia entre 0,912 a 0,925 g/cm³, grau de cristalinidade entre 50% a 60% e temperatura de fusão entre 102 a 112 °C (DOAK, 1986). A presença dessas ramificações em maior quantidade proporcionam um aumento na resistência ao impacto e uma boa processabilidade. Além disso, quando comparada a outros polímeros, a permeabilidade à água do PEBD é baixa. O PEBD é comumente aplicado como filmes para diversos tipos de embalagens como alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados, produtos farmacêuticos e hospitalares, industriais e agrícolas (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

Os PELBD diferenciam-se por apresentarem um maior controle da massa molecular média e uma distribuição de massa molecular (DMM) mais estreita em relação ao PEBD, alcançando-se maiores graus de cristalinidade e densidade (0,925 a 0,940 g/cm³) e temperatura de fusão entre 120 a 130 °C (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003). Essas características propiciam uma maior rigidez, resistência à tração, perfuração, impacto, rasgamento, e maior alongamento e temperatura de fusão, enquanto que a extrusão do mesmo se torna mais difícil devido à propriedades reológicas, como maior viscosidade e menor resistência do fundido. Desta forma, é comum a formulação de blendas de PEBD/PELBD na produção de filmes poliméricos para combinação das propriedades de ambos materiais (SARANTÓPOULOS et al., 2017; YAMAGUCHI; ABE, 1999). As diferenças básicas na estrutura molecular entre PEBD e PELBD podem ser visualizadas na Figura 8.

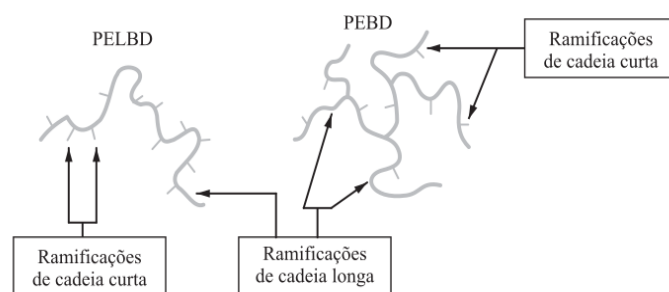


Figura 8: Comparação das ramificações do PELBD e PEBD. Fonte: (SILVA, 1999) apud (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PEAD caracteriza-se por uma cadeia homopolimérica quase totalmente linear, ou sem ramificações. A maior linearidade e consequente densidade das cadeias do PEAD, por sua vez, fazem com as interações intermoleculares (forças de Van der Waals) possam ser mais intensas, tornando o material mais cristalino, e, como resultado, aumentando a temperatura de fusão deste material (GUITIÁN, 1995) apud (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003). O grau de cristalinidade do PEAD é na faixa de 70% a 90%, e densidade entre 0,940 a 0,965 g/cm³. A temperatura de fusão é próxima a 137°C. Estas características proporcionam uma maior resistência à tração, menor permeabilidade à água aos gases CO₂, O₂, e N₂ em relação ao PEBD, e menor transparência (SARANTÓPOULOS et al., 2017). A faixa de massa molar dos PEADs comerciais varia entre 80.000 g/mol e 1.200.000 g/mol. Em geral, quanto menor a massa molar mais frágil é o material (DOAK, 1986).

Em suma, polietilenos são resistentes à água, alta barreira à vapor (aumentando com o grau de cristalinidade) e resistentes à maioria dos produtos químicos (exceto ácidos oxidantes, halogênios livres e certas cetonas). No entanto, estes materiais não apresentam boa barreira à gases, e são permeáveis à óleos e gorduras em comparação a outros polímeros, o que os tornam aplicáveis na forma de filmes como acondicionamento de grãos, farinhas, sal e açúcar, camadas internas de filmes laminados e coextrusados (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.3.2 Polipropileno - PP

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida através da polimerização do monômero propileno. Caracteriza-se por ser semicristalino, linear e com quase nenhuma

insaturação (MARK, 1998). Em geral, os PP são semirrígidos, translúcidos, tenazes, e resistentes à fadiga, calor e quimicamente. Apresentam baixa absorção de água, boa resistência elétrica, baixa densidade, estabilidade dimensional, e propriedade de não-toxicidade. São mais rígidos que PEAD, e podem também apresentar propriedades ópticas e de barreira superiores na forma de filmes (MADDAH, 2016). Sua estrutura é apresentada na Figura 9.

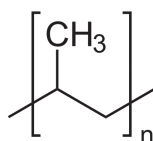


Figura 9: Estrutura molecular do polipropileno.

O PP comercial apresenta conformação espacial isotática, ou seja, os grupos metil distribuídos de forma regular, localizados acima ou abaixo do plano horizontal, com grau de isotaticidade variando de 88% a 97% (ROBERTSON, 2013). A densidade do PP é da ordem de 0,90 g/cm³, a menor entre os polímeros *commodities*. Além disso, uma das principais características do PP é sua alta temperatura de fusão, entre 160-166 °C (homopolímero isotático comercial), o que amplia suas possibilidades de aplicação para componentes clínicos que exigem processos de esterilização (MADDAH, 2016; SPECIAL CHEM, [s.d.]). No entanto, não são recomendados para uso abaixo de 0°C, visto que estes apresentam temperaturas de transição vítrea de -20 a 10°C. Este polímero apresenta ampla aplicação, desde não tecidos até peças injetadas. Além disso, o polipropileno é um material versátil devido a diferentes possíveis estruturas das cadeias poliméricas, expandindo seu potencial de aplicação. Propriedades como transparência, rigidez, resistência a óleos e gorduras e baixa permeabilidade ao vapor d'água possibilitam o uso deste como embalagem flexível, em especial para acondicionamento de massa seca, biscoitos, *snacks*, entre outros (SARANTÓPOULOS et al., 2017). A Figura 10 apresenta o consumo global de polipropileno em relação a sua aplicação. É possível observar que uma maior porção é destinada para processos de injeção (39,0%), seguido por processamento de fibras (32,7%) e após de filmes (16,5%) (AL-ZAMIL COMPANY, 2004) apud (MADDAH, 2016).

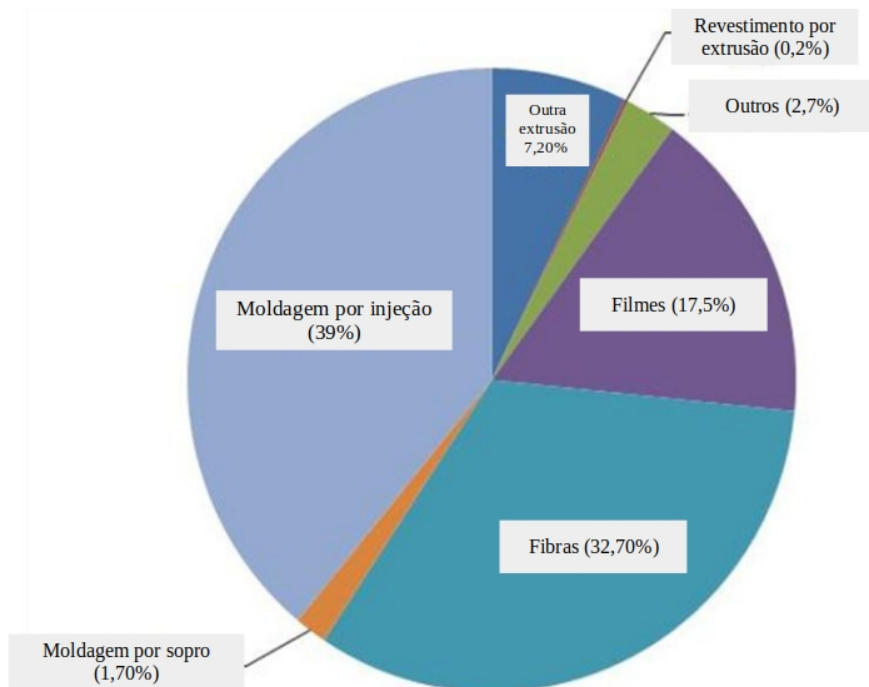


Figura 10: Consumo global de polipropileno em relação a sua aplicação. Fonte: AL-ZAMIL COMPANY, 2004.

Um processo extensamente aplicado a esse polímero é a biorientação dos filmes de PP, formando os BOPP (*bi-oriented polypropylene*). Obtém-se dessa forma filmes muito finos e com aumento de resistência à tração, rigidez, e de propriedades como transparência, brilho e lisura, além de redução de permeabilidade a gases e ao vapor d'água. Podem ser produzidos tanto filmes monocamadas, coextrusados ou revestidos (CULTER, 1989; ROBERTSON, 2013). A produção de filmes lisos, com estabilidade dimensional e espessura reduzida torna os BOPP substratos adequados ao processo de metalização (seção 3.3.4). Desta forma, propriedades de alta barreira ao vapor d'água e a gases são beneficiadas. No entanto, reduz-se a resistência ao rasgamento, capacidade de alongamento, e termossoldagem do material, sendo comum a aplicação deste como camada interna de filmes multicamadas a partir da coextrusão com uma poliolefina modificada com melhores características de selabilidade. Outra possibilidade de aplicação de BOPP é como filme revestido com polímeros acrílicos ou poli(álcool vinílico) – PVOH, por serem termosseláveis e com boa barreira a aromas. Um bom equilíbrio de resistência ao impacto e rigidez é a partir da elaboração de blendas com diferentes elastômeros como copolímeros etileno-propileno (EPR), copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS), terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM),

entre outros (SHIBATA; XIAOCHUAN; YOSOMIYA, 1998). No entanto, em geral, polipropilenos são polímeros sensíveis à degradação oxidativa a altas temperaturas e à ação da luz ultravioleta - UV, requerendo o uso de antioxidantes durante seu processamento e aditivos de proteção à radiação UV (SANTOS et al., 2002; SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.3.3 Poli(tereftalato de etileno) – PET

O poli(tereftalato de etileno), ou PET, é um polímero produzido pelo processo de policondensação a partir da reação do ácido tereftálico e o etilenoglicol (BARTOLOME et al., 2012). Sua estrutura é apresentada na Figura 11. As propriedades físicas e mecânicas do polímero dependem significativamente da massa molecular média obtida na polimerização, e esta pode ser estimada a partir da viscosidade intrínseca do mesmo (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

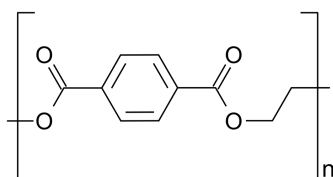


Figura 11: Estrutura molecular do PET.

O material começou a ser comercializado em 1953 para aplicações voltadas à indústria têxtil com o uso de fibras, passando a ser usado como embalagens nas formas de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas somente no início da década de 80 (CEMPRE, 2011). No Brasil, o PET chegou à indústria em 1988 para a fabricação de fibras, e em 1993 começou a entrar no mercado de embalagens, em especial de refrigerantes (ABIPET, 2016; FORMIGONI, 2006).

Caracteriza-se por um polímero semicristalino, e o grau de cristalinidade influencia na aplicação do PET. No estado amorfo, sua densidade é de 1,335 g/cm³, enquanto que no estado cristalino a densidade é próxima de 1,455 g/cm³. A temperatura de transição vítrea e de fusão são próximas de 69 °C e 250 °C, respectivamente. É uma resina utilizada em especial para a aplicação como embalagens rígidas (garrafas e

frascos) ou na forma de filmes biorientados, devido às excelentes propriedades de resistência mecânica, transparência, brilho e barreira a gases. O filme biorientado de PET é obtido de forma semelhante ao processo de produção do BOPP, e o produto final apresenta superior barreira a aromas e a gases, transparência e brilho, resistência química e a óleos e gorduras, resistência à tração, estabilidade térmica e boa rigidez. No entanto, apresentam média barreira ao vapor d'água, e, diante disso, é comum a aplicação de revestimentos com copolímeros de cloreto de vinilideno (PVDC), óxidos de sílica ou pela metalização do material para melhora das propriedades de barreira. Desta forma, filmes de PET são amplamente utilizados como camada externa de estruturas flexíveis multicamadas laminadas ou metalizadas, tendo aplicação para acondicionamento de produtos sensíveis à oxigênio, como leite em pó, achocolatados, café moído, entre outros (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.3.4 Metalização e Laminação com Alumínio

Algumas aplicações exigem propriedades de barreira especialmente elevadas. Este é o caso de embalagens para acondicionamento de produtos sensíveis ao vapor d'água, oxigênio e radiação, como café torrado e moído, biscoitos, leite em pó, achocolatados, entre outros. Neste caso, é comum a aplicação de revestimentos de substratos poliméricos, como PP e PET, com materiais inorgânicos, em especial alumínio. Este revestimento, por sua vez, pode ser obtido através de dois processos principais, sendo eles a laminação ou a metalização. O uso de folha de alumínio em estruturas flexíveis é denominada de laminação. Estas normalmente apresentam espessuras inferiores à 12 μm , sendo comum camadas de 7 a 8 μm . Os filmes laminados fornecem uma barreira a gases, no entanto as estruturas de alumínio são sensíveis a danos mecânicos, o que pode comprometer essa propriedade. Além disso, o próprio processo de fabricação pode gerar porosidade e/ou microfuros ocasionando em uma diminuição na propriedade de barreira. Outra forma de se obter filmes flexíveis incorporados com alumínio é a partir do processo de metalização. Neste processo, o metal é aplicado na superfície polimérica por deposição à vácuo, melhorando significativamente as propriedades de barreira a gases, vapor d'água, vapores orgânicos e luz do material, sendo esta melhora proporcional à espessura da camada de metalização e às propriedades superficiais do substrato metalizado. O sistema conta

com a alimentação de uma câmara horizontal tubular à vácuo por um fio de alumínio virtualmente puro de 3,2 mm de espessura. O alumínio vaporiza quando atinge temperaturas entre 1500 °C e 1800 °C. A partir da combinação das propriedades de barreira dos polímeros bi-orientados com as do alumínio, os filmes bioorientados metalizados apresentam excelentes propriedades para aplicação em embalagens que exige tais propriedades. Os polímeros mais utilizados para metalização são o PET, o BOPP e a Poliamida orientada (OPA) (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.3.5 Reciclagem de filmes multicamadas metalizadas e laminadas

A mistura de diferentes polímeros incompatíveis entre si em um único produto, apesar de possibilitar o alcance de boas propriedades a um baixo custo, dificulta em grande grau a reciclagem dos mesmos após seu uso (UEHARA; FRANÇA; CANEVAROLO JUNIOR, 2015). Além disso, a presença de materiais estranhos, como alumínio, adesivos, papéis, tintas, entre outros, utilizados em processos de laminação em embalagens multicamadas, constituem-se igualmente em contaminantes (FORLIN; FARIA, 2002).

Um possível processo é a separação dessas camadas a partir de solubilização química. Crochemore, de Souza e Massura (2006) utilizaram processos químicos de oxidação, solubilização e desfuncionalização dos adesivos que unem as camadas de polímeros (metalizados ou não), folhas de alumínio e papel a serem separados em embalagens flexíveis multicamadas laminadas, através do emprego de solução de ácido acético, formaldeído e água, aquecida entre 85-95 °C, entre tempos que podem variar de 5 a 100 minutos. Após este processo, é possível a recuperação integral dos filmes poliméricos, alumínio e do papel que compõe a estrutura do material. Rosa (2015) propõe a reciclagem química de embalagens flexíveis multicamadas metalizadas a partir da delaminação dos polímeros e a despolimerização do PET utilizando reação de hidrólise básica. No entanto, apesar de tecnicamente viáveis, estes processos aumentam o número de rotas, tornando a reciclagem mais complexa e, dessa forma, aumentando o custo total da reciclagem do material e tornando menos viável economicamente.

Uehara, França e Canevarolo Junior (2015) analisaram a viabilidade da reciclagem de resíduos de embalagens pós-industriais, compostos por filmes

multicamadas de PET/PE laminados. Os autores realizaram inicialmente misturas de PET/PE a partir de polímeros virgens em diferentes formulações, com compatibilizadores de polímeros à base de anidrido maleico (PE-g-MA) e glicidil metacrilato (E-GMA) para promover a reação de compatibilização. Entre os dois compatibilizadores estudados, o PE-gAM mostrou-se o melhor aditivo para compatibilização devido à presença de um componente de poliamida no resíduo, que sofre uma reação de compatibilização cineticamente favorável em relação ao PET. A incorporação de 15% de PE-gAM no resíduo apresentou uma resistência ao impacto de até 60 kJ/m², enquanto que com teores de 5% do mesmo foi alcançada uma resistência ao impacto de aproximadamente 35 kJ/m². No entanto, os autores ressaltam o uso de altos teores (10 e 15% de compatibilizante) como uma prática insustentável sob o ponto de vista econômico, visto o alto valor dessas substâncias.

Outras dificuldades se encontram relacionadas à forma em filmes deste tipo de embalagens durante a lavagem do produto pós-consumo, os quais normalmente acondicionaram anteriormente alimentos contendo óleos e gorduras, exigindo altas quantidades de água durante o processo, e, portanto, o tornando mais caro e menos ambientalmente vantajoso. Isto faz com que muitas unidades opte por não comercializá-lo, ou até mesmo ocorra a falta de compradores do material. Quando isto ocorre, portanto, estes resíduos são destinados ao aterro sanitário. Além disso, o tratamento do efluente gerado nesse processo também contribui para a dificuldade do processo. Para a moagem do material são necessários outros equipamentos como aglutinadores, e, portanto, investimentos maiores que normalmente não são disponibilizados às cooperativas de reciclagem do Brasil (REMÉDIO; ZANIN; TEIXEIRA, 1999). Em um estudo realizado pelo Centro de Tecnologia de Embalagens (CETEA), de dezenove empresas recicladoras de PP em São Paulo, nenhuma relatou trabalhar com BOPP pós-consumo, devido aos problemas de lavagem e separação do material coletado (CETEA, 2009).

3.4 Degradação

Uma das principais causas que limitam a reciclagem mecânica de polímeros é a obtenção de um material reciclado com bom desempenho mecânico. Isto se deve à dois fatores principais, sendo eles a ocorrência de processos degradativos durante o reprocessamento do material para uso posterior, bem como a incompatibilidade entre

polímeros, visto que os resíduos sólidos urbanos caracteriza-se pela sua composição heterogênea de materiais (LA MANTIA, 2015).

Os processos degradativos podem ser definidos como uma série de reações químicas envolvendo a ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula polimérica. A causa da degradação pode ser tanto fenômenos físicos, como de origem térmica, mecânica, fotoquímica ou radiações de alta energia, quanto oriundos de fenômenos químicos, como oxidação, hidrólise, ozonólise, acidólise, entre outros. Na prática, o mais comum é a degradação envolver mais de um processo de degradação simultaneamente. Por exemplo, durante o processamento de materiais pode haver degradação térmica, mecânica, e oxidativa, enquanto que durante o uso do material pode ocorrer a fotooxidação, termooxidação, hidrólise, ou ozonólise (RABELLO, 2000). O conhecimento desses processos degradativos se mostra relevante devido aos efeitos que estes podem causar na estrutura química da macromolécula, sendo os principais (LA MANTIA, 2015):

- Variação da massa molecular (M_w) e distribuição da massa molecular (DMM);
- Formação de ramificações ou reticulação;
- Formação de compostos oxigenados, insaturações;
- Alterações em aspectos superficiais, como perda de brilho, amarelamento, entre outros.

O efeito da temperatura na ausência de oxigênio pode elevar a energia do sistema a um valor superior ao das ligações químicas da cadeia polimérica, e, desta forma, ocorre a ruptura dessas ligações. A esse fenômeno se denomina degradação térmica. Quando o efeito da temperatura está associado também à ação do oxigênio atmosférico ou de outras substâncias oxidantes, ocorre a degradação termooxidativa (LA MANTIA, 2015).

A degradação termooxidativa é mais frequente durante o processamento do material. Em geral, quanto maior o número de grupos e ligações facilmente oxidáveis no polímero, maior é a ocorrência deste tipo de fenômeno. Na maioria das vezes, a

oxidação ocorre através de radicais livres, em um processo de autocatálise. As reações envolvidas são apresentadas na Figura 12. Estas podem ser divididas em quatro etapas principais, sendo elas iniciação, propagação, ramificação e terminação. A iniciação caracteriza-se por uma quebra homolítica de ligações covalentes do polímero ou impurezas presentes, formando radicais livres, conforme Eq. [1]. Este radical formado, por sua vez, é altamente reativo com oxigênio, sendo gerados radicais peróxi (ROO°) segundo Eq. [2], os quais reagem com o polímero formando hidroperóxidos (ROOH), conforme Eq. [3]. Os hidroperóxidos se caracterizam por sua instabilidade, e acabam se decompondo (Eq. [4-5]). A continuidade do processo de degradação ocorre através das Eq. [6], a qual forma o composto estável ROH , e Eq. [7]. As reações cessam no acoplamento de dois radicais livres (Eq. [8-10]). No entanto, os compostos gerados não necessariamente são estáveis, e, portanto, o processo é de natureza autocatalítica. Além disso, a presença de íons metálicos, os quais podem estar presentes no polímero como resíduo de processos de síntese do polímero, podem catalisar a degradação termooxidativa do mesmo. A degradação termooxidativa é passível de inibição através do uso de aditivos, denominados antioxidantes (RABELLO, 2000).

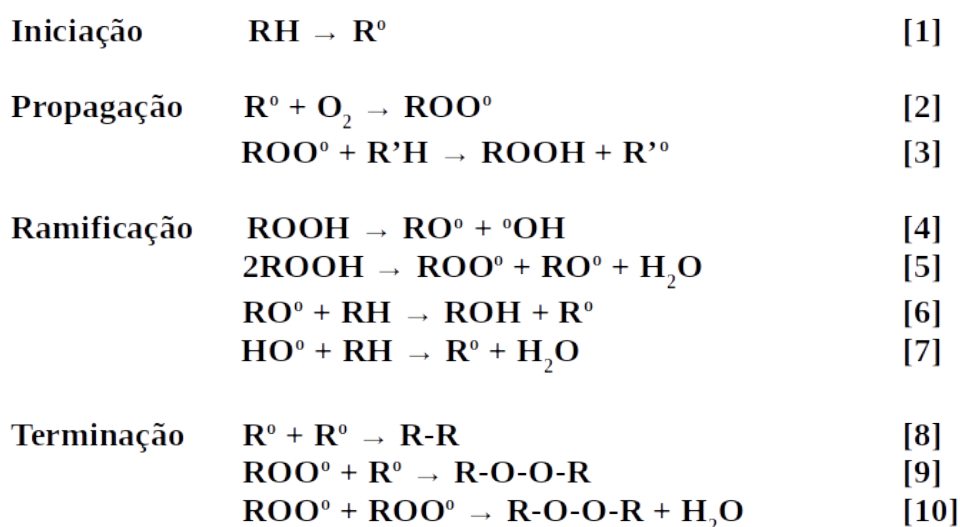


Figura 12: Reações envolvidas no processo de degradação termooxidativa de polímeros. Fonte: Rabello (2000).

Outra significativa fonte de degradação dos materiais poliméricos é a radiação ultravioleta (UV). A radiação UV caracteriza-se por comprimentos de onda na faixa de

100 a 400 nm, correspondendo em torno a 5% da radiação solar. No entanto, parte desta radiação é absorvida pela camada de ozônio, e o comprimento mínimo de onda que atinge a superfície terrestre é de 290 nm. Alguns polímeros são compostos por ligações passíveis de excitação eletrônica nestes comprimentos de onda, podendo ocorrer cisões moleculares, e, a partir disso, a geração de radicais livres. A partir daí, processos degradativos podem ocorrer de forma semelhante à degradação termooxidativa apresentada na Figura 12. Apesar de tanto o polietileno quanto o polipropileno apresentarem sensibilidade espectral apenas para comprimentos de onda menores que 250 nm, estes são compostos altamente suscetíveis à fotodegradação, em especial o PP. Estudos atribuem essa característica à presença de substâncias como hidroperóxidos e carbonilas geradas durante o processamento ou síntese do material, as quais atuam como iniciadores de fotodegradação, ou cromóforos. Para polímeros com aplicação em ambientes externos, a fotodegradação apresenta significativa importância. Um tipo de aditivo amplamente utilizado para a proteção do polímero contra a ação da radiação UV são os absorvedores de UV.

Alguns polímeros, como o PET, podem sofrer hidrólise. Neste processo de degradação, a molécula de água reage com o ligação C-O-C do poliéster, regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila formadores do polímero. Pode ser vista, portanto, como uma reação reversa da polimerização por condensação. Impurezas como o PVC, Poli(cloreto de vinila) e PVAc, poli(acetato de vinila), na temperatura de processamento do PET, liberam traços de ácidos clorídrico ou ácido acético, os quais catalisam a hidrólise do PET, a qual ocorre 10^4 vezes mais rapidamente que a degradação térmica do polímero (DE PAOLI, 2008).

3.4.1 Aditivos estabilizantes: antioxidantes

Visto que é impraticável a remoção do oxigênio do ambiente, para evitar as degradações na presença dessa substância, aditivos denominados antioxidantes são inseridos aos polímeros a fim de inibir as reações oxidativas. Existem dois tipos principais de aditivos antioxidantes comerciais: antioxidantes primários e secundários (RABELLO, 2000).

Os antioxidantes primários atuam no início do processo da degradação, reagindo com os radicais livres (R° e ROO°) e transformando-os em reagentes menos reativos e,

dessa forma, evitando sua propagação. Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis (RABELLO, 2000). Estas substâncias apresentam átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais livres do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero, e são denominados doadores de hidrogênio. Os fenóis com impedimento estérico são mais amplamente aplicados. Na reação, este composto forma hidroperóxidos a partir da doação do hidrogênio do grupo fenólico, formando um radical fenoxila. Este, por sua vez, apresenta estabilidade devido a impedimento estérico, sendo eficientes desde a temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C. São aplicados tanto para prolongar a vida útil do polímero quanto para a etapa de processamento (MODERN, 2008; ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009). No entanto, seus produtos finais de reação podem contribuir com processos de fotodegradação (RABELLO, 2000). As aminas aromáticas secundárias são excelentes doadoras de hidrogênio, porém tendem a descolorir e manchar o produto final, além da maioria dos compostos não ser aprovada para aplicações em contato com alimentos (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Uma vez que os antioxidantes primários formam hidroperóxidos, os quais são instáveis e podem reiniciar reações de degradação, a incorporação de antioxidantes secundários é importante para evitar a continuidade desse processo. Os antioxidantes secundários ou decompositores de hidroperóxidos transformam os hidroperóxidos, à medida que estes se formam, em produtos estáveis termicamente. Os sulfitos e fosfitos são os principais tipos utilizados (RABELLO, 2000).

Na prática estes dois tipos de antioxidantes são utilizados em conjunto, apresentando um efeito sinérgico. Os primários neutralizam os radicais livres transformando-os em hidroperóxidos sem que a remoção do hidrogênio da cadeia do polímero ocorra, enquanto que os secundários decompõem os compostos formados em álcoois estáveis, inibindo a continuidade do processo de degradação (RABELLO, 2000; SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.4.2 Absorvedores de Radiação Ultravioleta (UV).

Os absorvedores de UV se caracterizam por compostos com alta absorção de radiação na faixa UV, evitando que o polímero ou impurezas o façam. As moléculas do

absorvedor passam para um estado excitado, e após liberando a energia absorvida como energia vibracional. Estas moléculas não são consumidas durante a sua aplicação. Conforme mencionado anteriormente, cada polímero é sensível a uma faixa de radiação específica, e, por isso, existem absorvedores de UV próprios para cada material, ou ainda, é possível a utilização de misturas de absorvedores para ampliar as possibilidades de aplicação do material. Os principais compostos aplicados como absorvedores de UV são hidroxifenilbenzotriazóis e hidroxibenzofenonas. Filmes menos espessos necessitam de maiores quantidades de absorvedores de UV, visto que sua área de exposição à radiação é maior (RABELLO, 2000; SARANTÓPOULOS et al., 2017).

3.5 Agentes compatibilizantes

Uma grande variedade de polímeros se encontra hoje na composição dos resíduos sólidos urbanos. No entanto, pares poliméricos são comumente imiscíveis e incompatíveis, devido à fraca interação entre os segmentos moleculares de ambas cadeias. Desta forma, a incompatibilidade entre estes materiais se torna um dos limitantes mais relevantes para a sua reciclagem mecânica, dificultando fortemente a obtenção de plásticos reciclados com bom desempenho mecânico (LA MANTIA, 1993). Por outro lado, blendas poliméricas a partir de polímeros imiscíveis possibilitam a combinação das propriedades mecânicas de cada material com ganho de desempenho, quando alcançada adesão interfacial entre eles (ABDOLRASOUL; MELDRUM, 1999).

É amplamente aceito que os agentes compatibilizantes apresentam duas funções principais, sendo estas: prevenção da coalescência de duas ou mais fases em blendas poliméricas, e redução da tensão interfacial entre estas (PANG et al., 2000). Em geral, agentes compatibilizantes são constituídos de copolímeros em bloco ou grafitizados, caracterizados por apresentarem diferentes segmentos compatíveis com a variedade de polímeros presentes na blenda. O mecanismo de atuação desses agentes pode-se dar tanto através de interação física quanto a partir de reações químicas, e, além disso, os agentes podem ser adicionados separadamente à blenda ou formados *in situ* a partir de reações de funcionalização durante o processamento (KHAMWICHITA, 2006). A compatibilização *in situ* tem como vantagem a dispensabilidade de solventes, em geral diminuindo o custo econômico e ambiental do processo (KONING et al., 1998; LUSINCHI et al., 2001). Uma ilustração de como os agentes compatibilizantes atuam

em uma blenda polimérica hipotética é apresentada na Figura 13. A matriz é composta pelo polímero A com uma fase B dispersa. O agente compatibilizante apresenta um segmento X, compatível com a matriz (A), e um segmento Y, compatível com a fase dispersa (B).

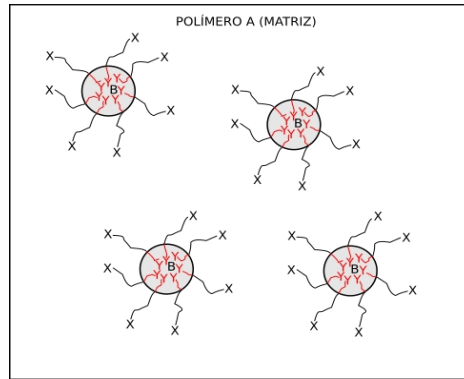


Figura 13: Ilustração representativa do efeito de compatibilização em uma blenda polimérica. Adaptado de: Khamwichita (2006).

3.5.1 Poliolefinas grafitizadas como compatibilizante

Diversos estudos contemplam o uso de polietileno e polipropileno grafitizados com anidrido maleico (PE-gAM e PP-gAM, respectivamente) para a compatibilização de blendas poliméricas. A estrutura química destas duas substâncias é apresentada na Figura 14.

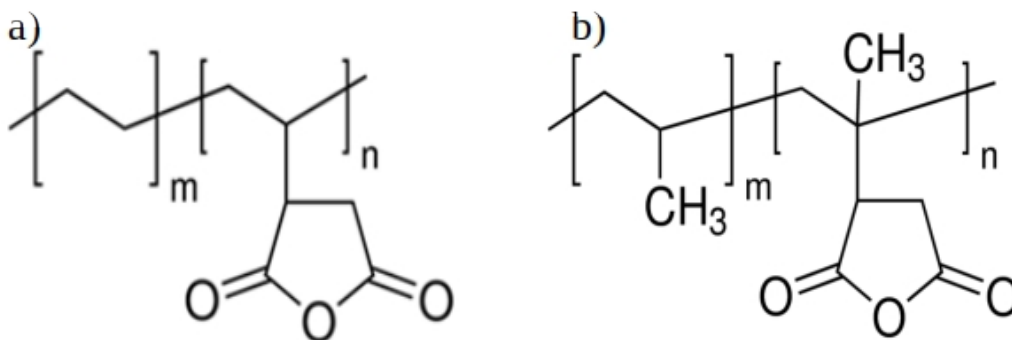


Figura 14: Estruturas moleculares dos agentes compatibilizantes a) PE-gAM e b) PP-gAM.

Zhang, Wang e Mai (2019) estudaram a incorporação de PET reciclado (r-PET) como reforço em PP isotático de alta performance (iPP), e a influência da adição dos compatibilizantes PP-gAM, POE-gAM, e EVA-gAM, bem como o efeito híbrido destes na blenda. A adição de PP-gAM à blenda r-PET/iPP promoveu um aumento nas resistências à tração e flexão do material, enquanto que à resistência ao impacto do mesmo diminuiu. No entanto, tanto POE-gAM quanto EVA-gAM influenciaram de forma significativa na obtenção de um material com maior resistência ao impacto nas amostras de r-PET/iPP compatibilizadas com PP-gAM, indicando um efeito interessante a partir do uso de compatibilizantes híbridos. Outra forte influência dos compatibilizantes constatada no estudo foi em relação à morfologia do material. A Figura 15 apresenta uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do corte transversal de fratura de ensaios de impacto de blendas de r-PET/iPP, com a composição 80/20, à esquerda, sem compatibilizante, e 80/20/5, com compatibilizante. Neste caso, o r-PET, em quantidade muito superior se distribui como matriz da blenda, enquanto que o iPP se distribui como a fase dispersa. É possível observar que o PP-gAM tanto reduz significativamente o tamanho das partículas quanto as configuram em uma forma mais regular e uniforme. Além disso, o número de cavidades na superfície de fratura indicam uma boa adesão interfacial entre as fases r-PET e iPP. Os autores atribuem a esses efeitos o aumento da tensão à tração e flexão da blenda.

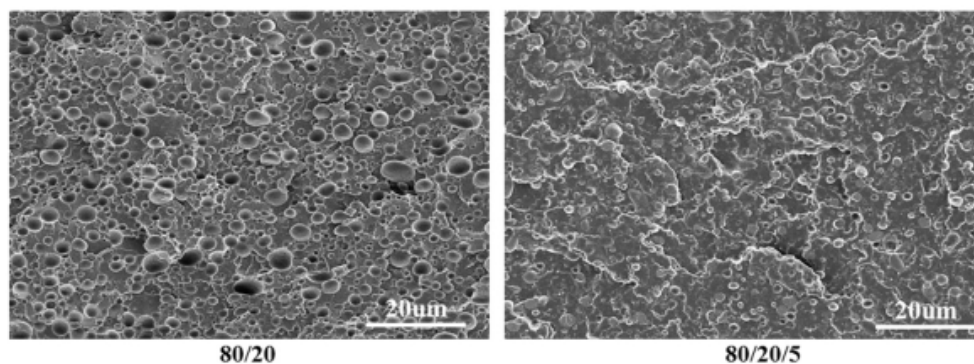


Figura 15: Imagens de MEV das blendas de r-PET/PP em 80/20 com 5% (à esquerda) e sem compatibilizante (à direita). Fonte: Zhang et al. (2019).

Comportamentos semelhantes já haviam sido observados por Abdolrasoul e Meldrum (1999), e Akbari, Zadhoush e Haghighat (2007). A adição de PP-gAM em

blendas de PET/PP se mostrou eficaz em diminuir o tamanho de partículas e melhorar a adesão interfacial entre as duas fases. Os autores caracterizaram a adesão interfacial na blenda por análises de FTIR, indicada a partir do deslocamento de picos de absorção referentes às ligações OH e grupos C=O para frequências mais baixas, e testes de solubilidade (ABDOLRASOUL; MELDRUM, 1999). Tao e Mai (2007) apresentam um esquema, apresentado na Figura 16, atribuído à reação química entre o anidrido maléico e os grupos funcionais do PET (-OH ou -COOH) que ocorrem a partir da funcionalização do PP em uma blenda com PET.

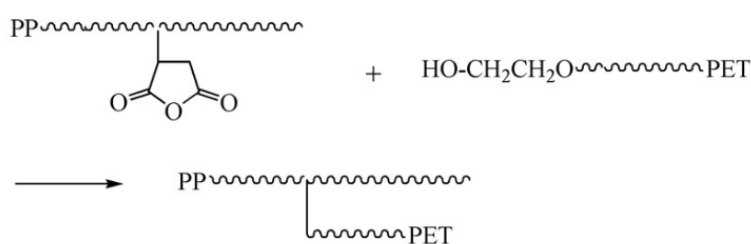


Figura 16: Ilustração representativa da reação de compatibilização entre PP-gAM e PET. Fonte: TAO e MAI (2007).

Outros estudos se referem ao uso de PE-gAM para a compatibilização de blendas envolvendo polietileno de baixa e alta densidade. Lusinchi et al. (2001) analisou a compatibilização *in situ* de uma blenda de PEAD/PET na composição 60/40 com PE-gAM. A compatibilização da blenda foi realizada em dois passos, sendo o primeiro caracterizado pela grafitização do PEAD com anidrido maleico em uma câmara de mistura, e o segundo ao processamento do PEAD já grafitado com o PET. Conforme imagens de MEV, apresentadas na Figura 17, os autores observaram que para as amostras envolvendo o polietileno grafitado, as partículas de PET se mostraram menores, com uma distribuição mais regular e mais aderidas à matriz de PEAD, o que caracteriza uma blenda com melhor compatibilização entre polímeros. O aumento na tensão de ruptura e na elongação na ruptura do material estão em concordância com o observado na análise por MEV.

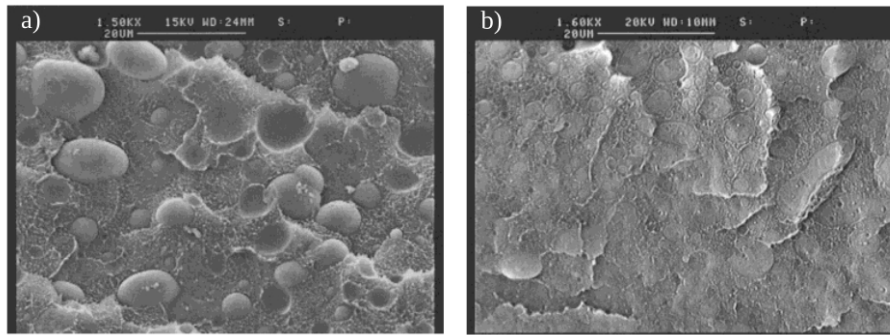


Figura 17: Imagens de MEV de blendas PEAD/PET em 60/40 sem (à esquerda) e com 0,5% de PE-gAM (à direita). Fonte: Lusinchi et al. (2001).

As possíveis reações químicas envolvidas no processo de compatibilização da blenda foram propostas no estudo e apresentadas na Figura 18. Além disso, os autores acentuam a vantagem da compatibilização *in situ* sobretudo em processos envolvendo o uso de materiais reciclados, possibilitar o aumento do desempenho mecânico do material a um baixo custo.

De forma semelhante, outros estudos utilizando PE-gAM como compatibilizante foram utilizados em blendas de polietileno de alta densidade com EVOH (WANG et al., 2007), PEBD com amido de milho (LIU; WANG; SUN, 2003), resíduos de Poliuretano (PU) (PARK; LIM; NHO, 2015), entre outros (ABDUL WAHAB; ISMAIL; OTHMAN, 2012; AHMAD; FERN, 2006). Estes estudos convergem para a possibilidade de uma morfologia composta de uma fase dispersa mais fina, melhor distribuída e com maior adesão, obtendo-se blendas com melhor desempenho mecânico.

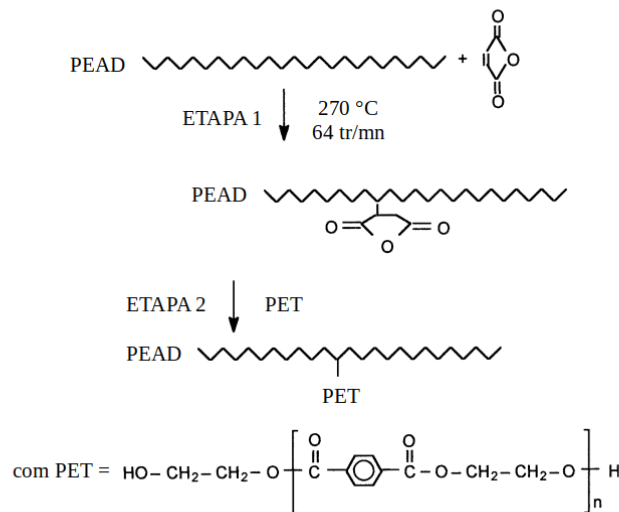


Figura 18: Ilustração representativa do possível mecanismo de atuação do PE-gAM na compatibilização de blendas PEAD/PET proposta por Lusinchi et al. (2001).

3.6 Modificadores de Impacto

Polímeros como polipropileno comumente tem suas propriedades de impacto desenvolvidas através da incorporação de modificadores de impacto como borrachas de etileno-polipropileno (EPR) (D’ORAZIO et al., 1993; MNIF et al., 2009; TSOU et al., 2008), etileno-polipropileno-dieno (EPDM) (RONDIN et al., 2014) , entre outros elastômeros termoplásticos (HERNANDÉZ et al., 2008; SENGUPTA; NOORDERMEER, 2004). Elastômeros termoplásticos, tais quais os EPRs, são um tipo de material que exibe características elastoméricas à temperatura ambiente. Em geral, são materiais amorfos ou com regiões amorfas, as quais conferem este comportamento semelhante ao da borracha, porém podendo apresentar regiões cristalinas ou com maior rigidez, as quais são atribuídos os pontos de ancoragem que restringem o movimento das cadeias, equivalente às ligações cruzadas em elastômeros termofixos. Como característica desse tipo de material, apresentam baixo módulo de elasticidade, com deformações elásticas relativamente grandes e surgimento da deformação plástica retardado. Além disso, por tratarem-se de materiais amorfos, a tensão máxima frente a solicitações mecânicas é baixa, mas varia de acordo com a composição do copolímero (CALLISTER, 2013).

Elastômeros EPR ricos em polipropileno, ou elastômeros P-E, são copolímeros semicristalinos elastoméricos compostos predominantemente por polipropileno com quantidade limitada de etileno. A fração composta por polipropileno se encontram, em sua maioria, na configuração isotática, a qual é obtida a partir do uso de catalisadores metalocênicos durante sua síntese. Neste caso, os domínios cristalinos de polipropileno isotático atuam como pontos de ligação cruzada de origem física à temperatura ambiente, promovendo as propriedades elastoméricas do composto. À temperaturas mais altas, estas regiões são removidas e o copolímero se torna facilmente processável. No entanto, as características físicas desses tipos de modificadores de impacto são também significativamente influenciadas pela quantidade de monômeros de etileno na cadeia, e por defeitos na conformação estereorregular do polipropileno. Um exemplo de elastômeros P-E comercialmente encontrados são os VistamaxxTM, produzidos pela ExxonMobil, no qual a composição de etileno no copolímero não ultrapassa 20% em massa (LI et al., 2019; TSOU et al., 2008).

4 Materiais e Métodos

4.1 Etapa 0 - Visita às Associações e Cooperativas de Reciclagem

Como etapa inicial do trabalho, denominada Etapa 0, foram realizadas visitas à oito das dezessete Associações ou Cooperativas de Reciclagem, ou Unidades e Triagem (UTs) registradas em Porto Alegre. O intuito principal deste procedimento foi identificar os possíveis materiais recicláveis que são enviados ao aterro sanitário devido à falta de interesse em sua reciclagem por indústrias recicladoras. Durante esta etapa, foram analisadas também as condições da infraestrutura destes espaços, como equipamentos utilizados para beneficiamento do material reciclável, e preço de comercialização destes produtos. A Figura 19 identifica a localização e o nome das dezessete unidades registradas na cidade de Porto Alegre. As seguintes associações e cooperativas de reciclagem foram visitadas nesta etapa do trabalho: Frederico Mentz, Reciclando pela Vida, Anjos da Ecologia, Nova Chocolateira, Vila Pinto, Campo da Tuca, São Pedro e UTC Lomba do Pinheiro. A marcação em negrito à direita indica a localização das unidades visitadas ao longo do estudo.

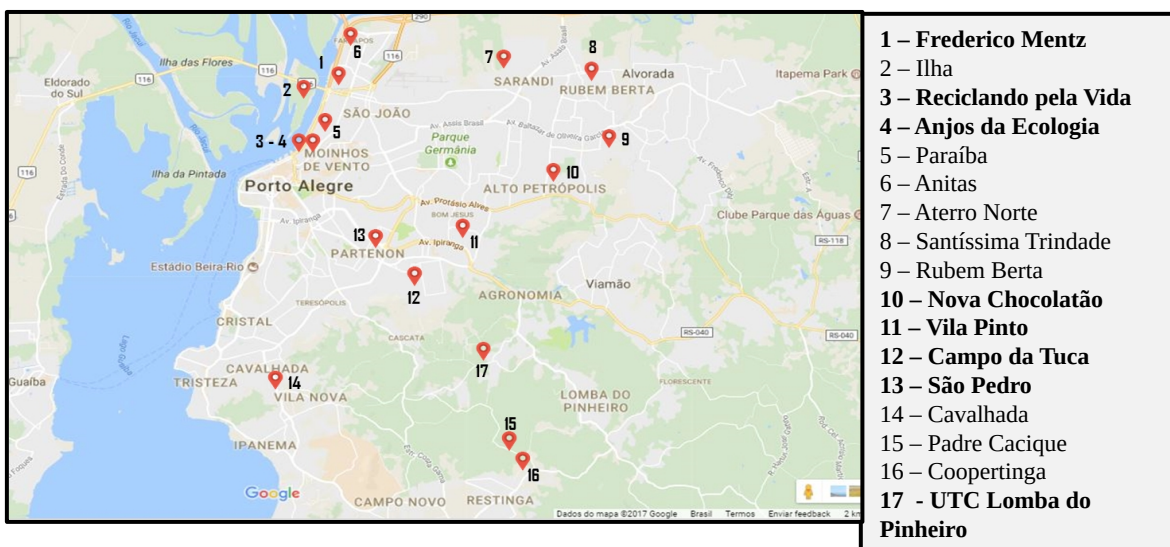


Figura 19: Associações e Cooperativas de Reciclagem registradas em Porto Alegre. As unidades em negrito identificam os espaços que foram visitados ao longo do trabalho.

4.2 Materiais

4.2.1 Filmes multicamadas pós-consumo

Para a realização do presente trabalho, embalagens poliméricas flexíveis (ou filmes) metalizadas e laminadas pós consumo foram coletadas na Associação Anjos da Ecologia, localizada em Porto Alegre (RS). Estes materiais foram recuperados da fração de rejeito da unidade, os quais seriam destinados a um aterro sanitário. Foram selecionados diversos tipos de filmes flexíveis contendo polímero e alumínio, podendo o último estar presente como camada laminada ou metalizada. Não foram coletados filmes sem camada de alumínio. Alguns exemplos de embalagens recolhidas: salgadinhos, bolachas, bolos, café, erva-mate, entre outros. Foram coletadas aproximadamente 1,6 kg de amostra.

4.2.2 Aditivos Estabilizantes

Foi utilizado um aditivo antioxidante primário fenólico, Irganox® 1010, antioxidante secundário fosfito, Irgafos® 168, e absorvedor de radiação UV fenólico, Tinuvin 326, cujas estruturas moleculares são representadas na Figura 20. Todos fornecidos pela BASF.

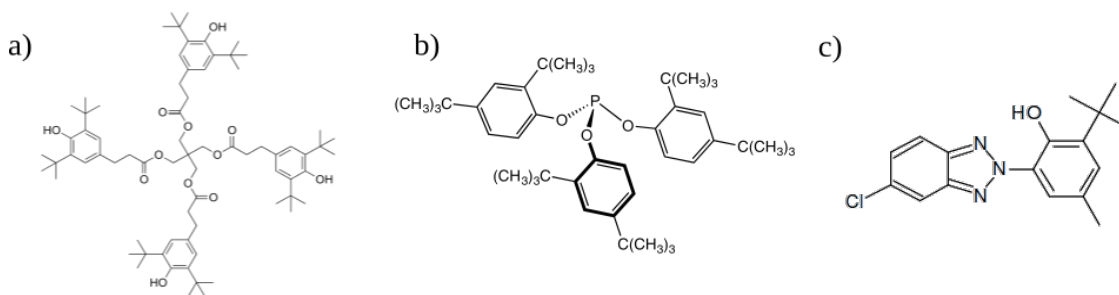


Figura 20: Aditivos estabilizantes utilizados para estudo: antioxidantes a) primário, Irganox 1010, e b) secundário, Irgafos 168, e c) absorvedor de radiação UV, Tinuvin 326.

4.2.3 Aditivos modificadores de propriedade

Os agentes compatibilizantes comerciais usados foram: polipropileno graftizado com anidrido maleico 3200 da PolyBond® (PP-gMA) com teor de anidrido maleico de 1 %, e polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico 3009 da PolyBond® (PE-gMA) com teor de anidrido maleico entre 0,8 e 1,2%, ambos fornecidos pela Addivant™. O aditivo modificador de impacto, ou tenacificante, utilizado foi o Vistamaxx 6202™, fornecido pela ExxonMobil, composto de polipropileno isotático com unidades de polietileno repetidas randomicamente, na composição 15%*m* de etileno e 85%*m* propileno, e índice de fluidez de 20g/10min (conforme método ExxonMobil, a 230 °C, 2,16 kg) e 9,1g/10min (conforme ASTM D1238, a 190 °C, 2,16 kg).

4.3 Preparação das amostras recicladas

A preparação das amostras recicladas ocorreu em quatro etapas principais: lavagem – etapa 1; adição de aditivos estabilizantes – etapa 2; incorporação de agentes de acoplamento – etapa 3; e incorporação de modificadores de impacto - etapa 4. Um fluxograma com as atividades realizadas para a obtenção destas é apresentado na Figura 21.

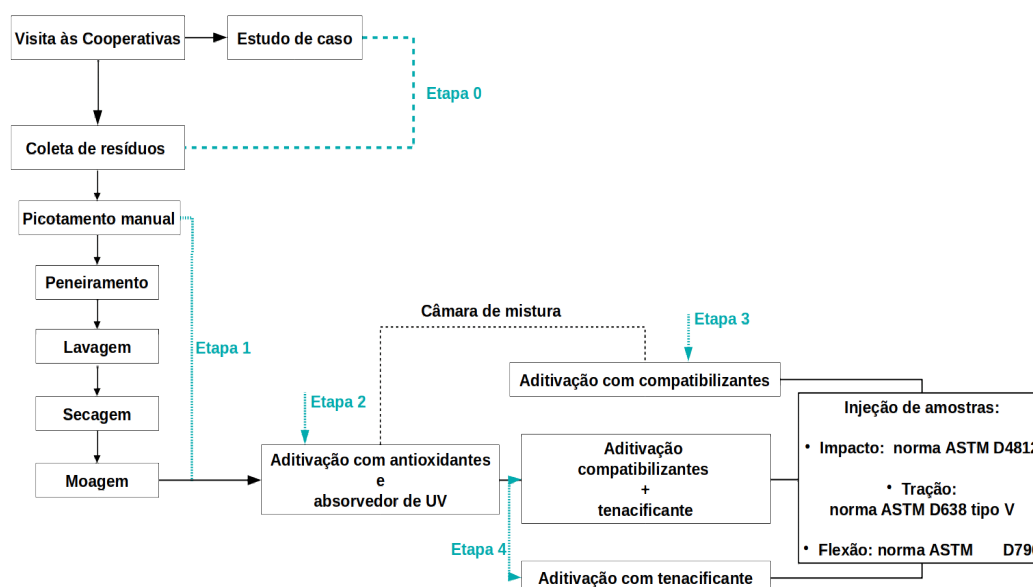


Figura 21: Fluxograma com as atividades realizadas para a obtenção das amostras.

4.3.1 Etapa 1 – Determinação das condições de lavagem

A etapa 1 do trabalho consistiu na lavagem, secagem e aglutinação das amostras oriundas da coleta dos rejeitos na Associação Anjos da Ecologia. Como procedimento de pré-lavagem, as amostras foram picotadas manualmente com o auxílio de tesouras, conforme mostrado na Figura 22. Após a picotagem manual, as amostras foram misturadas com o auxílio de uma pá de mistura para melhor homogeneização da contaminação entre as amostras, seguido de um peneiramento pós picotagem, conforme Figura 23. É possível observar também que neste processo perdeu-se uma pequena quantidade de amostras já picotadas. Esse processo configura a etapa 1, na Figura 21.



Figura 22: a) picotagem manual seguido de b) homogeneização com auxílio de uma pá de mistura.



Figura 23: a) peneiramento das amostras após picotamento manual. b) resíduos em forma fina descartados após peneiramento.

A etapa de lavagem foi realizada em um tanque com capacidade de 100L, com o auxílio de um misturador de tintas acoplado a uma furadeira, a qual foi responsável por fazer a rotação do misturador e, conseqüentemente, da solução de detergente para a realização da lavagem. O tanque de lavagem com os resíduos imersos na solução momentos antes do início da lavagem, e os equipamentos utilizados podem ser visualizados na Figura 24.



Figura 24: Tanque de lavagem utilizado com resíduos imersos na solução de detergente.

O processo foi feito em duas bateladas, com solução de limpeza com concentração de detergente de 0,1 %m e temperatura ambiente. No presente trabalho, as amostras da solução aquosa foram coletadas no tempo de 3 min e 5 min para ensaio de turbidez, com razão de 880 g/50 L. Após a lavagem, estas foram enxaguadas, e secas em estufa a temperatura de 60 °C por 24 h.

Para a cominuição dos resíduos, foi realizada a aglutinação dos filmes com o auxílio de um aglutinador da marca RS Plásticos com motor de 5 CV e capacidade volumétrica de 50 kg. O processo foi realizado por 20 minutos até a adição de aproximadamente 150 mL de água. Após isso, mais 10 minutos decorreram até o desligamento do equipamento.

4.3.2 Etapa 2 - Adição de aditivos estabilizantes

As amostras de filmes multicamadas com adição de aditivos estabilizantes (antioxidantes primário, secundário e absorvedor de UV) foram obtidas através de uma câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 200 °C. O tempo de processamento total foi 5 minutos. A Tabela 3 apresenta as formulações de cada uma das blendas desenvolvidas. A quantidade de antioxidantes primário e secundário adicionada às formulações foi mantida constante em 0,4 %m. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL).

Tabela 1: Relação de concentrações mássicas de aditivos estabilizantes utilizada na etapa 2.

Amostra	Aditivos (%)			
	Resíduo	Antioxi. 1°	Antioxi. 2°	Abs.de UV
B	100	0	0	0
BP1	98,4	0,4	0,4	0,8
BP2	97,6	0,4	0,4	1,6

4.3.3 Etapa 3 - Incorporação de agentes compatibilizantes

A etapa 3 consistiu na adição de agentes compatibilizantes e aditivos estabilizantes aos filmes multicamadas aglutinados. Estes foram processadas em câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 200 °C. O tempo de processamento total foi 5 minutos. A Tabela 2 apresenta as concentrações mássicas de agentes compatibilizantes das blendas desenvolvidas. Foi utilizada a concentração mássica de aditivos estabilizantes referente à amostra BP1 (0,4% de antioxidante primário, 0,4% de secundário, e 0,8% de absorvedor de UV). A amostra ac0 é equivalente à BP1, com aditivos estabilizantes sem adição de compatibilizantes. As amostras ac1,5, ac3 e ac5 indicam a presença de compatibilizantes nas concentrações de 1,5, 3, e 5% de cada poliolefina graftizada, respectivamente. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL).

Tabela 2: Relação de concentrações mássicas de agentes compatibilizantes utilizada na etapa 3.

Amostra	Aditivos (%)		
	Resíduo	PE-gAM	PP-gAM
ac0 (BP1)	98,4	0	0
ac1,5	95,4	1,5	1,5
ac3	92,4	3	3
ac5	88,4	5	5

4.3.4 Etapa 4 - Incorporação de modificadores de impacto

A etapa 4 consistiu na adição de agentes modificadores de impacto, aditivos estabilizantes e agentes compatibilizantes aos filmes multicamadas aglutinados. Estes foram processadas em câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 200 °C. O tempo de processamento total foi 5 minutos. Foi utilizada as concentrações mássicas de aditivos estabilizantes e agentes compatibilizantes referentes à amostra ac3 da etapa 3 (0,4% de antioxidantes primário e secundário, e 0,8% de absorvedor de UV, e 3% de PP-gAM e 3% PE-gAM). A Tabela 3 apresenta as formulações de cada uma das blendas desenvolvidas. As amostras ac0_t10, ac0_t20 e ac0_t30 indicam as composições sem compatibilizantes com teores de 10, 20 e 30% de tenacificante, respectivamente. As amostras ac3_t10, ac3_t20 e ac3_t30 representam as amostras com 3% de PE-gAM e 3% de PP-gAM, com teores de 10, 20 e 30% de tenacificante, respectivamente. A amostra ac5_t10 indica a amostra com 5% de cada poliolefina graftizada com 10% de tenacificante. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL).

Tabela 3: relação de concentrações mássicas de agentes de acoplamento e modificadores de impacto utilizada na etapa 4.

Amostra	Aditivos (%)			
	Resíduo	PE-gAM	PP-gAM	EPR
ac0_t10	88,4	0	0	10
ac3_t10	82,4	3	3	10
ac5_t10	78,4	5	5	10
ac0_t20	78,4	0	0	20
ac0_t30	68,4	0	0	30
ac3_t20	72,4	3	3	20
ac3_t30	62,4	3	3	30

4.4 Ensaios mecânicos

Os ensaios referentes à caracterização mecânica ocorreram no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) na UFRGS e foram executados à temperatura ambiente. Os resultados obtidos correspondem à media dos valores, após realizada a análise estatística a partir do uso do *software* comercial Statgraphics® com remoção de valores atípicos. Os corpos de prova para realização dos ensaios mecânicos foram moldados com o auxílio de uma mini injetora Thermo Scientific Haake Minijet II.

4.4.1 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas relacionadas a resistência à tração dos materiais foram ensaiadas de acordo com a norma ASTM D638 com velocidade de ensaio de 5 mm/min, em máquina de ensaios universal INSTRON 3382. A dimensão dos corpos de prova utilizada foi do tipo V (Figura 25). Foram realizadas 7 medidas para cada grupo de amostra. Os corpos de prova foram processados a uma temperatura de 200 °C, molde aquecido a 60°C, e pressão de injeção e recalque de 400 bar e 350 bar, respectivamente.



Figura 25 - Imagem fotográfica dos corpos de prova de tração tipo V utilizados para ensaio de resistência à tração.

4.4.2 Ensaio de flexão

As propriedades mecânicas relacionadas a resistência à flexão dos materiais foram ensaiadas de acordo com a norma ASTM D790 em máquina de ensaios universal INSTRON 3382. Foram realizadas 7 medidas para cada grupo de amostra. Os corpos de prova foram processados a uma temperatura de 200 °C, molde aquecido a 60°C, e pressão de injeção e recalque de 470 bar e 400 bar, respectivamente.

4.4.3 Ensaio de impacto

As propriedades relacionadas com a resistência ao impacto foram realizadas de acordo com a norma ASTM 4812, usando o equipamento IMPACTOR II da marca CEAST e o martelo de 2,75 J. Não foram realizados entalhes nos corpos de prova, e as dimensões destes foram 63,5 mm × 12,5 mm × 3,3 mm (Figura 26). Dez medidas foram feitas para cada grupo de amostra. Os corpos de prova foram processados a uma temperatura de 200 °C, molde aquecido a 60°C, e pressão de injeção e recalque de 470 bar e 400 bar, respectivamente.



Figura 26 - Imagem fotográfica dos corpos de prova utilizados para ensaio de resistência ao impacto.

4.5 Ensaios físicos

Todos os ensaios físicos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS e foram executados à temperatura ambiente.

4.5.1 Índice de fluidez do fundido (MFI)

Os ensaios de índice de fluidez de todos os grupos de amostras foram realizados com o uso do equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram baseadas no polipropileno 230 °C/2,16 kg, com tempo de residência de 4 minutos e tempo de corte de 20 s.

4.5.2 Análise colorimétrica e óptica

As propriedades ópticas das amostras foram caracterizadas usando o equipamento da marca Kejian, modelo KJ-2030A. Em instante anterior à colocação das amostras para a realização do ensaio, estas foram limpas com álcool para remoção de sujeiras e gorduras. Foi adotado o sistema de cores CIEL*a*b, da Comissão Internacional de Iluminação. O espaço CIEL*a*b é descrito por três componentes: L – luminosidade, onde 0 descreve preto e 100 a máxima intensidade de luminosidade visível sem causar dano aos olhos (ou branco); a* - variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a); e b* - variação da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b). A Figura 27 apresenta a representação do espaço cromático CIEL*a*b de cores. As medidas foram realizadas em triplicata, em superfície exposta.

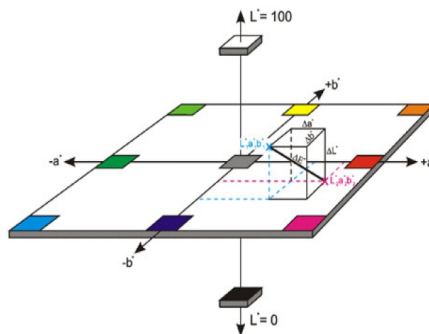


Figura 27 - Representação do espaço cromático CIELab de cores.

O valor de ΔE_{CMC} foi calculado a partir da equação 2:

$$E_{CMC} = \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta L^*}{lS_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*_{ab}}{cS_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{S_H}\right)^2\right]} \quad (2)$$

Onde:

ΔL^* , ΔC^*_{ab} , e ΔH^*_{ab} são as diferenças de cada parâmetro comparados,

l e **c** – brilho e saturação, respectivamente;

$$S_L = \frac{0,040975 L^*}{1 + 0,01765 L^*} \quad \text{para } L^* \geq 16;$$

$$S_L = 0,511 \quad \text{para } L^* < 16;$$

$$S_C = \frac{0,0638 C^*_{ab}}{1 + 0,0131 C^*_{ab}} ;$$

$$S_H = S_C = (FT + 1 - F),$$

Onde

$$F = \sqrt{\frac{(C^*_{ab})^4}{[(C^*_{ab})^4 + 1900]}} ;$$

$$T = 0,56|0,2\cos(h+168)| \quad \text{para } 164^\circ \leq h \leq 345^\circ;$$

Ou $T = 0,36 + |0,4\cos(h+35)|$, e $h = \arctan(b^*/a^*)$, sendo h a tonalidade.

4.5.3 Envelhecimento acelerado via radiação UV

O ensaio de exposição à radiação UV foi realizado no Centro Tecnológico da empresa Lamiecco, localizada em Montauri, RS. O mesmo foi realizado de acordo com a ABNT NBR 14535:2008 Móveis de madeira: requisitos e métodos de ensaios para superfícies pintadas. O ensaio consistiu em um ciclo de 24h em uma temperatura de 50 ± 3 °C. Foi utilizada uma lâmpada UVA-351, com pico de emissão em 353 nm, e com intensidade de radiação espectral relativa conforme ISO 4992-3.

4.6 Análises Térmicas

4.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A variação da entalpia, temperaturas de fusão e temperaturas de cristalização dos polímeros presentes nas amostras foi analisada através da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), através do equipamento da marca TA Instrument, modelo Q20. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa entre 25-300 °C em meio inerte de nitrogênio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio.

4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, usando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 90 mL/min. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 40-900°C, a uma taxa de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura após ensaio de impacto foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com equipamento da marca JSM 6060 (JEOL), localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As voltagens utilizadas foram de 5 kV e 10kV, e as amostras foram metalizadas com ouro.

4.8 Ângulo de Contato

Esta prática baseia-se na goniometria, que envolve a observação de uma gota sésil do líquido teste em um substrato sólido. Utilizou-se como base a ASTM D7334 e água destilada como líquido de teste. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em corpos de prova injetados. A aquisição das imagens foi realizada através

de um microscópio óptico digital e os cálculos do ângulo de contato (θ) foram feitas automaticamente por um software de análise de imagens baseado na Eq. 3:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2h}{D} \quad (3)$$

Onde h é a altura da gota e D o seu diâmetro.

4.9 Análise Estatística

Para análise estatística de dados, foi realizado o procedimento de análise de variância (ANOVA) e teste de diferença mínima significativa (LSD) de Fischer para verificar diferenças estatísticas entre os grupos de amostra com 95% de confiança.

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos em cada etapa proposta na parte experimental, desde a análise da situação atual das unidades de triagem do município de Porto Alegre (etapa 0), bem como beneficiamento (etapa 1), estabilização (etapa 2) compatibilização (etapa 3) e tenacificação (etapa 4) da reciclagem mecânica de filmes flexíveis multicamadas.

5.1 Etapa 0 - Visitas às Associações e Cooperativas de Reciclagem

Quinze das dezessete associações e cooperativas registradas em Porto Alegre recebem resíduos recicláveis do sistema de coleta seletiva de Porto Alegre. A Associação de Triagem de Resíduos Domiciliares da Lomba do Pinheiro, ou UTC Lomba do Pinheiro, caracteriza-se por receber resíduos domiciliares orgânicos, e realizar a triagem de recicláveis a partir destes. Isto revela a necessidade de um maior comprometimento da população na separação dos resíduos domiciliares no momento do descarte. Além disso, a cooperativa recebe resíduos recicláveis provenientes de estabelecimentos hospitalares que não apresentam riscos patológicos. A Associação dos Trabalhadores da Unidade de Triagem do Hospital Psiquiátrico São Pedro – HSPC, como o próprio nome indica, situa-se no hospital psiquiátrico São Pedro, e foi fundada em 2002. A unidade é composta majoritariamente por pacientes do hospital, e coloca-se também como uma forma de inclusão e cidadania dos mesmos.

A Figura 28 apresenta um fluxograma geral do caminho percorrido pelos diferentes tipos de resíduos em Porto Alegre. Os Resíduos Domésticos (RDs), caracterizados pela composição orgânica compostável, juntamente com os Resíduos Urbanos (RUs) são coletados diariamente e transportados diretamente à Estação de Transbordo Lomba do Pinheiro (ETLP). Neste local, uma fração dos RDs é levada à associação UTC Lomba do Pinheiro, onde os resíduos recicláveis são triados e posteriormente comercializados, em geral com comerciantes intermediários. A outra fração é classificada como rejeito e transportada ao aterro sanitário, localizado no município de Minas de Leão, a 113 km da ETLP. Dos RUs, uma parte é composta por podas de árvores e são compostadas na própria estação, conforme apresentado na Figura

29. O produto obtido é comercializado como composto para aplicação em jardins, hortas e na agricultura em geral.

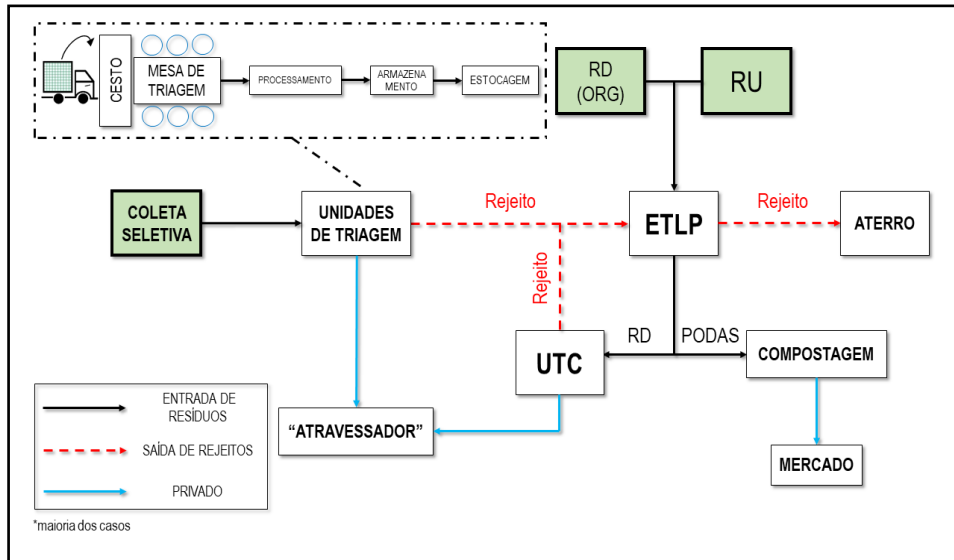


Figura 28: Fluxograma geral do caminho percorrido pelos resíduos de Porto Alegre.



Figura 29: Composteira localizada na ETLP onde a matéria-prima utilizada são resíduos da poda de árvores de Porto Alegre.

Os resíduos recicláveis coletados pelo sistema de coleta seletiva são transportados às associações e cooperativas de reciclagem onde se inicia o processo de

triagem de resíduos. As principais atividades exercidas por estas unidades são apresentadas na Figura 30.

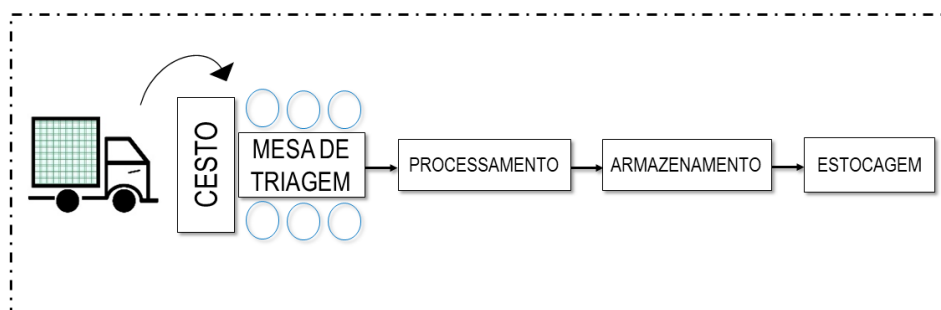


Figura 30: Fluxograma do processo de beneficiamento de resíduos realizado pelas unidades de reciclagem.

Os resíduos são recebidos e dispostos em cestos, conforme a Figura 31. A triagem é realizada em mesas situadas ao lado do cesto. Dois tipos principais de mesa são comuns: esteira e manual, conforme mostrado na Figura 32, a e b, respectivamente. No tipo esteira os resíduos percorrem um único caminho da triagem com uma velocidade fixa e de forma automática. Neste caso, os associados/cooperados podem se dividir em pares ou grupos menores responsáveis pela triagem de tipos de materiais específicos, tornando o trabalho menos fatigante, visto que o esforço muscular e estímulo visual são reduzidos (WEDDERHOFF, 2012). De uma esteira para a triagem, o percurso dos resíduos é realizado manualmente, e, nas unidades visitadas, as mesas acomodavam até seis pessoas. Nesse caso, o grupo era responsável pela triagem de todos os tipos de resíduo. Das oito unidades de reciclagem visitadas, apenas duas possuíam esteira para a realização deste processo, sendo estas a UTC Lomba do Pinheiro e Frederico Mentz.



Figura 31: Cesto no qual os resíduos oriundas da Coleta Seletiva são depositadas na Associação Comunitária do Campo da Tuca.



Figura 32: Imagens das unidades de triagem: a) esteira utilizada para a triagem de resíduos pela Cooperativa de Educação Ambiental e Reciclagem Sepé Tiaraju, ou Frederico Mentz, e b) mesa de triagem no Centro de Triagem Vila Pinto.

A Figura 33 apresenta os preços de comercialização fornecidos diretamente pelas associações e cooperativas no ano de 2017 para a realização deste trabalho. É possível observar uma variação significativa dos preços de comercialização entre os diferentes materiais triados pelas unidades. O alumínio e vidro foram identificados

como os resíduos comercializados pelo maior (R\$ 3,43/kg) e menor (R\$ 0,05/kg) valor, respectivamente. Apesar de estar presente em grande quantidade entre os resíduos, as sacolas plásticas de PEAD, quando comercializadas, apresentam o segundo menor valor de mercado, apresentando em média o valor de R\$ 0,10/kg. Seguido do alumínio, os plásticos rígidos, compostos por PET, PEAD e PP, apresentam o maior valor de comercialização. No entanto, estes mesmos materiais, em sua maioria, na forma de filmes, não apresentam interesse no mercado. Os materiais classificados como papel/papelão se estabelecem em uma faixa intermediária de valor de comercialização.

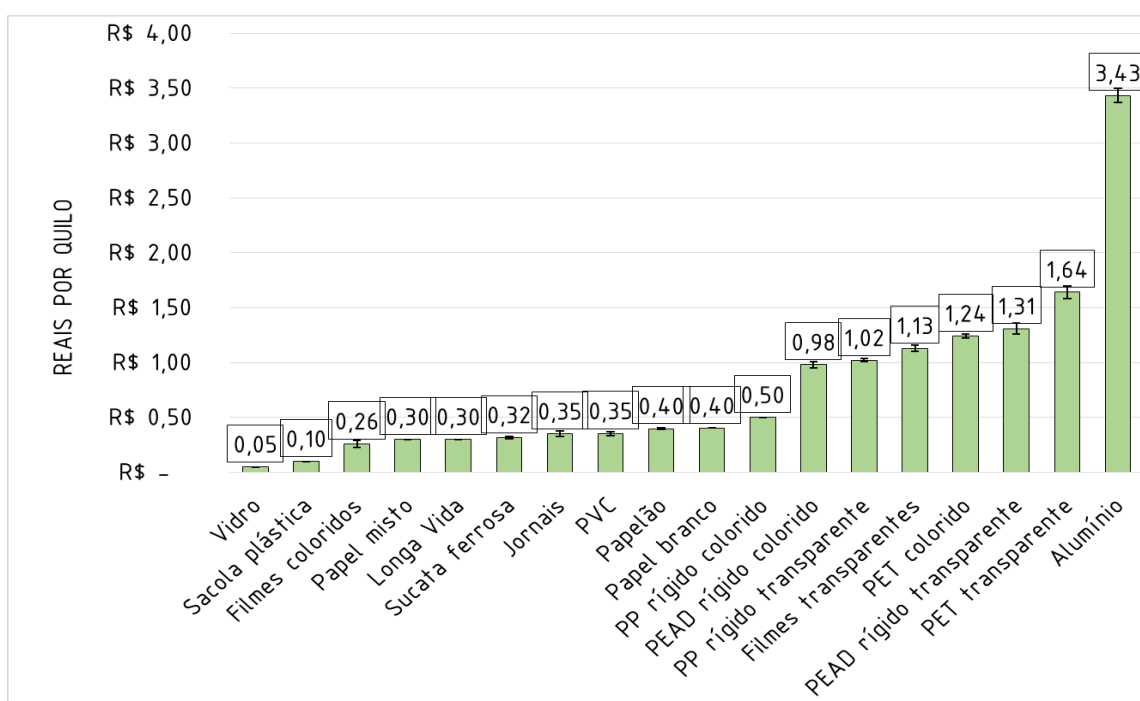


Figura 33: Valores de venda dos principais resíduos comercializados pelas unidades de reciclagem de Porto Alegre no ano de 2017.

Outra análise relevante é o desvio padrão do preço de cada produto. Isso significa que uma unidade pode receber um pagamento diferente pelo mesmo material classificado que outra. Conforme relatado pelos trabalhadores, a maioria das associações e cooperativas vende seus produtos para as mesmas empresas intermediárias, as quais, por sua vez, vendem para indústrias de reciclagem em uma quantidade muito maior do que as unidades possuem capacidade de fornecer. Isso simplifica a aquisição de matéria-prima por essas indústrias, mas, por outro lado, minimiza o valor dos produtos vendidos pelas cooperativas. Esta mesma adversidade foi

reportado por Aquino et al. (2009). Um processo aplicado para aumentar a renda por produto vendido pelas cooperativas é a venda de garrafas de vidro classificadas sem danos a compradores menores. O preço de mercado do vidro pode aumentar de US \$ 0,015 / kg para até US \$ 1,00 por garrafa, até 80 vezes mais. Algumas cooperativas vendem suas sucatas ferrosas classificadas diretamente para uma empresa metalúrgica líder do Brasil, sob acordos. Da mesma forma, esse procedimento foi relatado em outro estudo por Demajorovic et al. (2014).

5.2 Conclusão parcial da etapa 0

Diversas considerações podem ser levantadas em relação ao processo de coleta de resíduos de Porto Alegre tratados aqui:

- Ainda ocorre uma má segregação de resíduos sólidos domiciliares entre orgânicos e secos;
- Há uma falta de processos de compostagem com resíduos sólidos orgânicos domiciliares, sendo esta prática realizada somente com a fração de resíduos de limpeza urbana a partir das podas de árvores e capina;
- A participação das cooperativas no processo de reciclagem, apesar de significativa importância, ainda é incompleta, visto que essas realizam apenas processos de beneficiamento dos resíduos, sendo eles triagem, e prensagem dos mesmos. Uma prática mais ampla exige a operação de equipamentos de processamento, os quais não se encontram disponíveis nas cooperativas do município. Um exemplo de cooperativa que realiza a reciclagem completa dos resíduos triados é a Cooperativa dos Recicladores de Dois Irmãos, do Município de Dois Irmãos, RS. Para tanto, estes dispõem de aglutinador de filmes, moinho de facas com sistema de lavagem acoplado, extrusora e pelletizadora. Assim, a cooperativa comercializa polímeros reciclados na forma de *pellets* prontos para reprocessamento, aumentando o valor do kg do material reciclado;

- Os plásticos rígidos são valorizados economicamente no mercado de reciclagem. No entanto, plásticos flexíveis se encontram entre os com menor valor comercial, ou ainda não apresentam tecnologia economicamente viável, não sendo, portanto, comercializados;

Dentre possíveis opções para reduzir a fração de rejeitos nas cooperativas, se encontra o desenvolvimento de tecnologia de reciclagem para produtos recicláveis, porém ainda não reciclados devido ao alto custo do processo. Para a inserção desses resíduos no mercado de reciclagem, deve ser analisado diferentes fatores, como análise quantitativa e qualitativa da fração dos rejeitos, bem como proposta de sistema de logística do processo, processamento, desenvolvimento e possíveis aplicações do material reciclado em si.

Entre os resíduos recicláveis que não apresentam valor de mercado estão os filmes flexíveis multicamadas metalizadas/laminadas, os quais, segundo a totalidade das unidades contatadas, são descartados como rejeito, e, portanto, dispostos em aterro sanitário, sem qualquer processo de recuperação. A composição dos mesmos é majoritariamente polimérica, com a presença de uma camada de alumínio, podendo conter revestimentos de tinta e adesivos devido à impressão e colagem nas embalagens.

5.3 Etapa 1 – Determinação das condições de lavagem

A partir dos resultados de turbidez obtidos apresentados na Figura 34, é possível observar que as lavagens apresentaram resultados semelhantes para os dois processos, indicando conformidade na quantidade e qualidade de contaminação das amostras de resíduo, bem como classificação dos materiais presentes nas embalagens nas duas bateladas de lavagem. Além disso, não ocorreu variação, considerando-se os desvios, entre os efluentes em 3 e 5 min. Isto aponta que não há necessidade de tempos maiores do que 3 min para esta etapa, nestas condições, visto que menores tempos de lavagem colaboram com a redução da energia necessária durante o processo. Este resultado foi obtido a partir de três amostragens diferentes de efluente de cada batelada realizada, e, para cada amostragem, foram feitas três análises de índice de turbidez. Os valores apresentados no gráfico são a diferença entre o índice de turbidez do efluente e o índice

da solução de lavagem (0,1% de detergente neutro), igualmente obtida a partir de três amostragens.

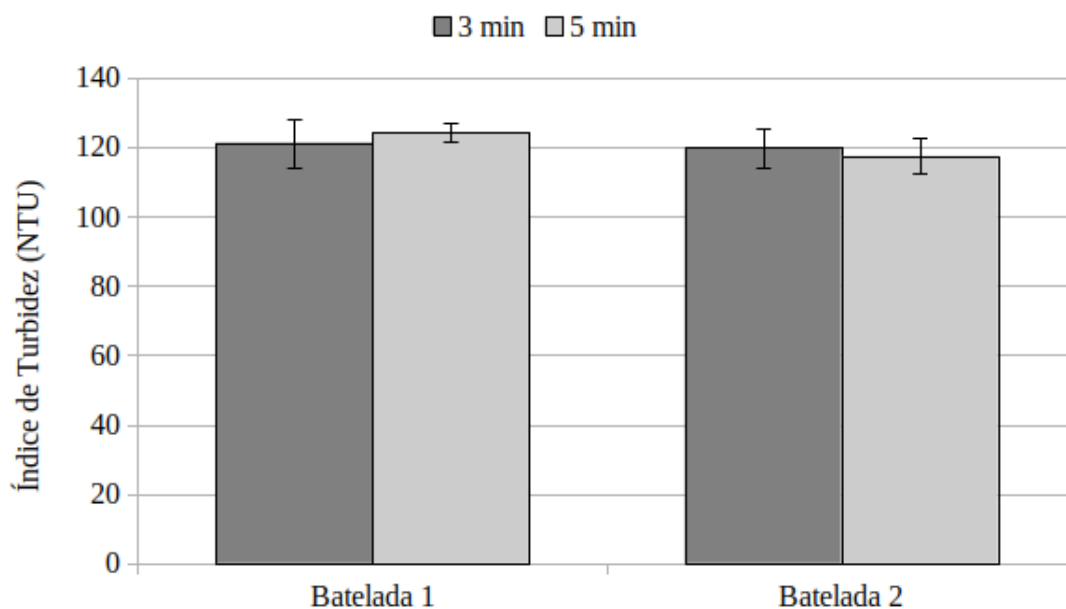


Figura 34: Resultados de índice de turbidez dos efluentes obtidos após realização da lavagem das amostras.

Segundo a Portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), o valor máximo permitido para água filtrada por filtração rápida é de 0,5 NTU, 1,0 NTU para água filtrada por filtração lenta, e de até 5 NTU para medições em qualquer ponto da rede de distribuição. A Tabela 4 apresenta os valores de temperatura e pH antes e após o processo de lavagem. É possível observar que para as duas bateladas realizadas houve um pequeno acréscimo de pH nas soluções, porém mantendo-se dentro da faixa de pH aceito para distribuição de água. Em estudo anterior é apontado que o uso de solução de NaOH na mesma concentração mássica de 0,1% o pH final atingiu o valor de 11,9, superior ao valor permitido (SANTANA; GONDIM, 2009).

Apesar de ser possível observar a convergência de eficiência de lavagem entre as duas bateladas realizadas, se mostra importante ressaltar que as amostras utilizadas foram oriundas de uma única coleta de resíduos da fração de rejeitos na cooperativa de reciclagem, e, portanto, é intuitivo inferir que, mesmo mantidas as mesmas condições e

parâmetros de lavagem, dificilmente se obteria valores de índices de turbidez próximos entre si. Isto porque é comum a observação de variabilidade de resíduos conforme estação, dia da semana e região de coleta, tendo como consequência a dificuldade de se obter uma amostragem representativa dos resíduos urbanos pós-consumo. Esta influência foi observada em estudo realizado por Schorr (2002).

Tabela 4: Dados de temperatura e pH das soluções de lavagem antes (i) e após final (f) do processo.

	T_i (°C)	T_f (°C)	pH _i	pH _f
Batelada 1	19,4	19,8	6,1	6,4
Batelada 2	20,1	20,6	6,2	6,6

Além disso, encontram-se disponíveis no mercado diferentes equipamentos específicos para o processo de lavagem dos materiais poliméricos para a realização completa da reciclagem dos mesmos. No entanto, estes são em geral adequados para a escala industrial, inviabilizando o seu uso para a escala laboratorial necessária para o presente estudo. Sendo assim, o tanque de lavagem adaptado não apresenta algumas características de interesse para análise, como informação da velocidade de rotação do motor (rpm), configuração das peças adequada para maior eficiência de lavagem, potência máxima de trabalho, transparência do recipiente, *design* das hastes específicas para o processo, entre outros.

Após processo de aglutinação, 1530g de filmes metalizados foram obtidas, e estão apresentadas na Figura 35.



Figura 35: Amostras obtidas após processamento por aglutinação.

5.3.1 Conclusão parcial etapa 1

Sendo assim, pode-se concluir que as condições de proporção 880g/50L, concentração mássica de detergente neutro de 0,1% à temperatura ambiente, foi satisfatória para a limpeza dos resíduos de filmes oriundos das cooperativas como beneficiamento para preparação das amostras do presente trabalho, O tempo de 3 min foi estabelecido como suficiente para a realização desta etapa. Não houve variações significativas de pH do efluente.

5.4 Etapa 2 - Adição de aditivos estabilizantes

5.4.1 Análises térmicas

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas de segundo aquecimento de DSC obtidas para as amostras B, BP1 e BP2, pré e pós ensaio de envelhecimento acelerado de exposição à radiação UV, respectivamente. É possível identificar os picos de fusão nas temperaturas próximas a 110 °C, 121 °C, 159 °C e 250 °C, indicando a presença dos polímeros PEBD, PELBD, (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003; PISTOR; CHIESA; ZATTERA, 2010; QUENTAL; HANAMOTO; FELISBERTI, 2005), PP (MADDAH, 2016), e PET (MARK, 1998), respectivamente. Dados complementares extraídos das curvas são apresentados nas Tabelas 5 (temperaturas de fusão e cristalização). Não são observadas variações significativas na forma e valores entre as curvas obtidas pré e após ensaio de exposição à radiação UV.

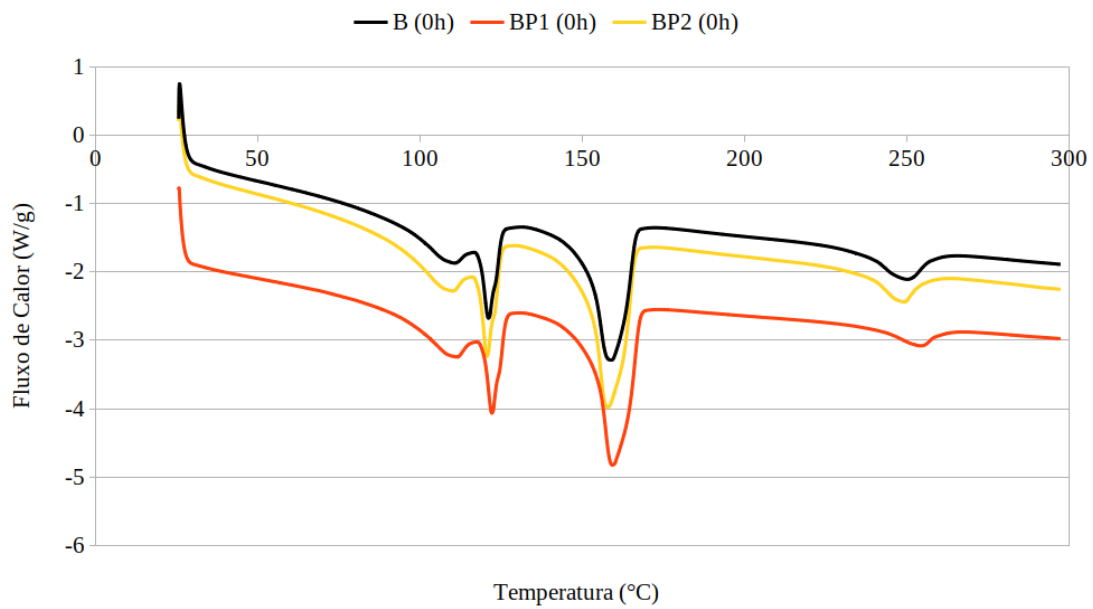


Figura 36: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras B, BP1 e BP2 pré exposição à radiação UV.

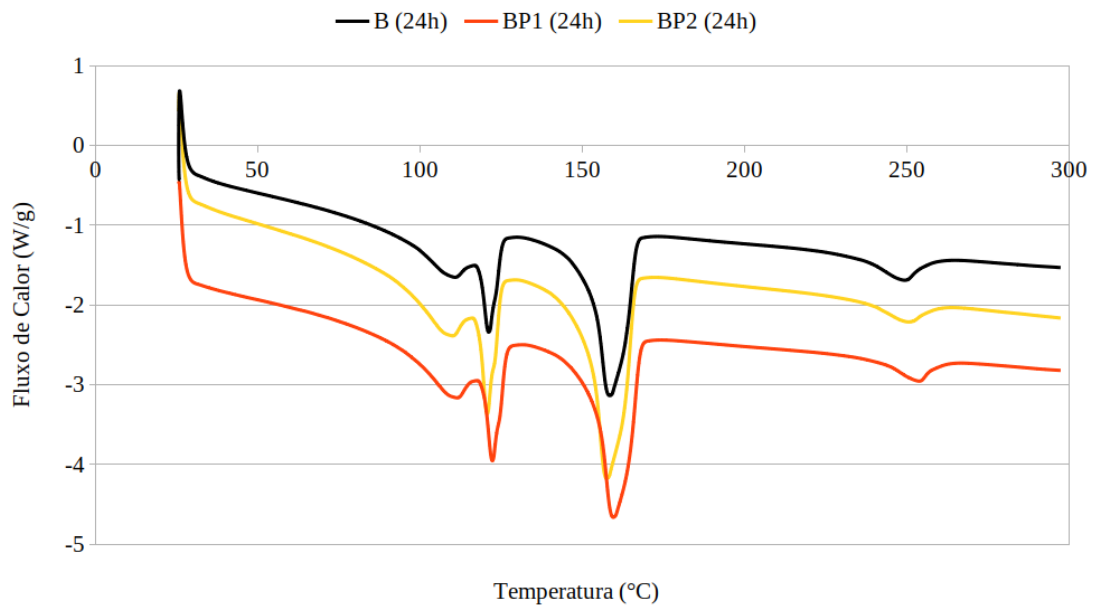


Figura 37: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras B, BP1 e BP2 pós exposição à radiação UV.

Tabela 5: Temperaturas de transições envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados curvas de DSC.

Amostras	TEMPERATURAS (°C)								
	PEs				PP		PET		
	UV.	PEBD		PELBD		T _c	T _F ^{2°}	T _c	T _F ^{2°}
	T _c	T _F ^{2°}	T _c	T _F ^{2°}					
B	0h	96,5	111	108	121	114	158	188	250
	24h	96,3	111	108	121	114	158	185	249
BP1	0h	97,6	111	109	122	115	159	191	254
	24h	97,6	111	109	122	115	159	192	254
BP2	0h	96,9	110	108	121	114	158	186	249
	24h	96,4	110	108	121	113	158	185	250

* T_F^{2°} temperatura de fusão do polímero obtida a partir da curva de segundo aquecimento.

Observa-se a presença de eventos endotérmicos consecutivos correspondentes à fusão atribuída a polietilenos. O aparecimento de PEBD através de curvas de DSC é também reportado em estudo orientado à reciclagem de embalagens de filmes multicamadas, indicando a aplicação de PEBD como adesivos (UEHARA; FRANÇA; CANEVAROLO JUNIOR, 2015). No entanto, a ampla largura da faixa de fusão é também comumente atribuída à larga distribuição da massa molar de polietilenos de baixa densidade, devido às suas ramificações e distribuição e variação do tamanho de cristais (MARK, 1998; PISTOR; CHIESA; ZATTERA, 2010). De forma similar, o pico endotérmico à 121 °C correspondente à fusão de PELBD é acompanhada por um ombro próximo à temperatura de 124 °C. Diversos são os fatores que influenciam a distribuição do comonômero ao longo das cadeias do polímero, tais como o tipo de catalisador, tipo de comonômero e concentração do mesmo. O teor de distribuição dessas ramificações, por sua vez, influencia a cristalização do polímero: cristais com lamelas de menor espessura fundem a menores temperaturas (HANAMOTO, 2000; QUENTAL; HANAMOTO; FELISBERTI, 2005) Assim, a variedade de produtos acondicionados nas embalagens indica a possível presença de diferentes *grades* de PELBD, com diferentes picos de fusão, revelados nas curvas de DSC.

As resinas de PP utilizadas comercialmente na produção de filmes de BOPP podem variar em grau de isotaticidade e teor de comonômero, alterando suas propriedades e, portanto, condições de processamento, como velocidade de orientação. Em estudo de caracterização de duas diferentes resinas de BOPP comumente aplicadas em filmes são reportadas temperaturas de fusão próximas a 159 °C e de cristalização a 114 °C, valores encontrados no presente estudo (LIU; BO, 2003). Outro estudo realizou a reciclagem de filmes de BOPP metalizados a partir da mistura com resíduos de filmes de PELBD:PEBD, com incorporação de fibras de sisal. A curva de DSC das amostras obtidas no mesmo estudo apresentam conformidade com o presente trabalho (ROHIT; DIXIT, 2016).

A presença de PET é também reportada no estudo de Uehara, França e Canevarolo Junior (2015) com os filmes reciclados. No entanto, no estudo dos referidos autores observou-se a presença de Nylon-6 a qual não foi identificada no presente trabalho, visto que não são observados picos endotérmicos próximas à temperatura de fusão de 220 °C, referente à poliamida aplicada em filmes multicamadas. Ainda assim, os polímeros identificados através de análise térmica estão de acordo com as referências literárias reportadas.

Cabe ressaltar que as amostras analisadas são compostas por uma mistura de diferentes filmes produzidas por uma variedade de fabricantes para embalagens flexíveis diversas, o que influencia em uma maior diversidade de composições. Assim sendo, não pode ser interpretado como a composição geral de todos os filmes, mas sim como polímeros comumente presentes nesses tipos de embalagens.

Com o intuito de se quantificar as frações dos principais polímeros presentes nas amostras, foram realizadas análises de DSC com os mesmos na forma pura. Desta forma, obteve-se as entalpias de fusão envolvidas, e calculou-se o conteúdo de cada polímero a partir da Eq. 4 (CANEVAROLO, 2004), a exemplo de PP:

$$\%PP = \Delta H_{pico} / \Delta H_{PP} \quad (4)$$

Onde ΔH_{pico} refere-se à entalpias endotérmicas referente à fusão do polipropileno na amostra de resíduo reciclado do presente trabalho, e ΔH_{PP} à entalpia endotérmica

referente à fusão do polipropileno envolvida na curva de DSC do material na forma pura realizada como referência.

O mesmo método foi empregado para polietileno e PET. As entalpias de fusão envolvidas para PP, PELBD e PET foram de 72,78 J/g, 112,60 J/g, e 45,82 J/g, respectivamente. A análise foi realizada sob atmosfera inerte de N₂ e a taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min. As curvas de DSC destas amostras estão apresentadas no Anexo I.

A amostra B, pré exposição ao ensaio de envelhecimento natural em exposição à UV (0h), foi utilizada como referência, por não haver influência dos aditivos ou do efeito da radiação na mesma. O resultado obtido é apresentado na Tabela 6. As quantidades de resíduo são referentes à análise de TGA.

Tabela 6: Composição mássica aproximada de materiais presentes nas amostras recicladas.

Material	Análise	Quantidade (%)
PEs	DSC*	21,17
PP	DSC*	44,61
PET	DSC*	19,31
Perda de massa no 1º evento (tintas)	TGA	2,75
Perda de massa no 3º evento (CaCO ₃)	TGA	10,41
Resíduo a 750 °C** (Al entre outros)	TGA	1,61
Total		95,11

* ajustadas por TGA (fator polimérico = 1,142)

**Total de cinzas = 7,44%, porém 5,83% é CaO, portanto o teor de Al e outras cargas inorgânicas, como TiO₂ é a diferença: 1,61%.

É possível observar que a quantidade total não atinge 100%. Diferentes fatores podem ter contribuído para esta ocorrência. A quantidade de amostra utilizada em análise de DSC é de aproximadamente 5 mg, e, devido a heterogeneidade da amostra, a fração de amostra analisada pode não ser representativa. Outro possível fator está relacionado à diferença de *grades* entre os polímeros das embalagens e polímeros analisados. Diferentes *grades* contribuem com a variação da massa molar dos mesmos, e, conseqüentemente influencia as entalpias de cristalização e fusão envolvidas nos polímeros. De forma semelhante, foi utilizado para cálculo da fração de polietilenos a

entalpia de fusão envolvida na fusão do polietileno linear de baixa densidade, PELBD. O mesmo, por ser mais cristalino, tende a apresentar valores superiores de entalpia endotérmica durante o processo de fusão. Assim, a partir da equação utilizada, é esperado que o valor final de polietileno calculado seja superior quando utilizado entalpias de fusão referente ao polietileno de baixa densidade. Devido à literatura reportar maior uso de PELBD do que PEBD para este tipo de embalagem, optou-se por utilizar os valores de PELBD como condição de contorno. Por último, é comum a influência tanto dos polímeros quanto de cargas presentes em uma blenda, os quais podem atuar como agentes nucleantes, possibilitando a alteração dos processos de cristalização de cada polímero presente na blenda (CHIU; YEN; LEE, 2010; LUYT; MOLEFI; KRUMP, 2006). Neste caso, as entalpias também podem apresentar modificação.

Ainda, faz-se necessário ressaltar que foi realizado um ajuste de fator polimérico através das curvas de TGA, e, dessa forma, a possível presença de outros polímeros em menores quantidades, porém utilizados em embalagens flexíveis, tais como EVA, EVOH ou poliamida 6 foi desconsiderada. Para a obtenção deste cálculo, foi utilizada a equação 5:

$$FP = \frac{\text{Perda de massa 2}^{\circ} \text{ evento}}{\% \text{ polimérica (PP + PE + PET)}} \quad (5)$$

Onde, *FP* é o fator polimérico calculado, e %PP, %PE e %PET são as proporções encontradas de cada polímero pelas curvas de DSC através da equação 4. O valor encontrado foi de 1,142. De qualquer forma, o intuito no presente trabalho foi encontrar uma aproximação da quantidade de cada polímero presente nas amostras, visto que estas podem apresentar grande heterogeneidade por serem resíduos pós-consumo.

Assim, a partir da análise, estima-se que a quantidade de PP nas amostras do presente estudo seja superior aos demais polímeros, representando aproximadamente 44,61 % do conteúdo, seguido de polietilenos, sendo aproximadamente 21,17 %, e PET representando em torno de 19,31 % da amostra. Conforme mencionado anteriormente, 2,75 % das amostras são compostas por moléculas orgânicas ou oligômeros, podendo estar presentes na composição de tintas na impressão das embalagens, 10,41 % de

carbonato de cálcio presente como carga, e 1,61 % de resíduos inorgânicos, tais como o alumínio e outras cargas inorgânicas como o dióxido de titânio.

Sabendo-se a fração mássica de PP, polímero presente em maior quantidade no material, é possível calcular a cristalinidade do mesmo no material reciclado. Estes valores são apresentados na Tabela 7 . Utilizou-se $\Delta H_F^\circ = 209,14 \text{ J/g}$ (CANEVAROLO, 2004).

Tabela 7: Cristalinidade do polipropileno nas amostras recicladas pré e pós ensaio de envelhecimento acelerado exposição à radiação UV.

Amostra	UV	ΔH_F^2	X_C^{PP} (%)
B	0h	28,43	30,5
	24h	32,73	35,1
BP1	0h	30,84	33,1
	24h	28,34	30,4
BP2	0h	32,19	34,5
	24h	36,88	39,6

A Figura 38 apresenta as curvas de TGA e DTG obtidas das amostras B, BP1 e BP2 pré ensaio de exposição à radiação UV (0h). Para todos os grupos de amostra é possível observar três eventos de decomposição principais, sendo primeiro um evento pequeno em $\sim 310 \text{ }^\circ\text{C}$, o segundo em $\sim 440 \text{ }^\circ\text{C}$ e o terceiro em $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

O primeiro evento, entre $280\text{-}360 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído à degradação de moléculas orgânicas pequenas, como pigmentos orgânicos das embalagens e oligômeros. Classificam-se nesse grupo os aditivos antioxidantes e absorvedor de UV adicionados às amostras BP1 e BP2 durante esta etapa. Desta forma, a perda de massa no primeiro evento foi maior para as amostras com maior quantidade de aditivo (BP2), seguida de BP1. No entanto, eventos nesta faixa de temperatura também são reportados em estudo contemplando termogravimetrias, em atmosfera de nitrogênio, de composições de tintas comerciais de base acrílica, vinílica e alquídica. Estas apresentam composição térmica entre $180 \text{ e } 500 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando termodecomposição em duas (acrílica e alquídica) ou três (vinílica) etapas, e resíduos inferiores a 4%. Os autores também reportam uma única etapa entre $600 \text{ e } 800 \text{ }^\circ\text{C}$ para tintas acrílicas e vinílicas,

atribuído à termodecomposição de carbonato de cálcio, enquanto que outras cargas e compostos inorgânicos presentes como óxido de titânio, barita, talco e mica não apresentaram perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 900 °C (SILVA et al., 2000). Assim, o primeiro evento apresentado nas curvas de TGA e DTG das amostras B, BP1 e BP2 pode ser atribuído tanto aos aditivos orgânicos adicionados no seu processamento quanto às diferentes substâncias que compõe as tintas de impressão nas embalagens.

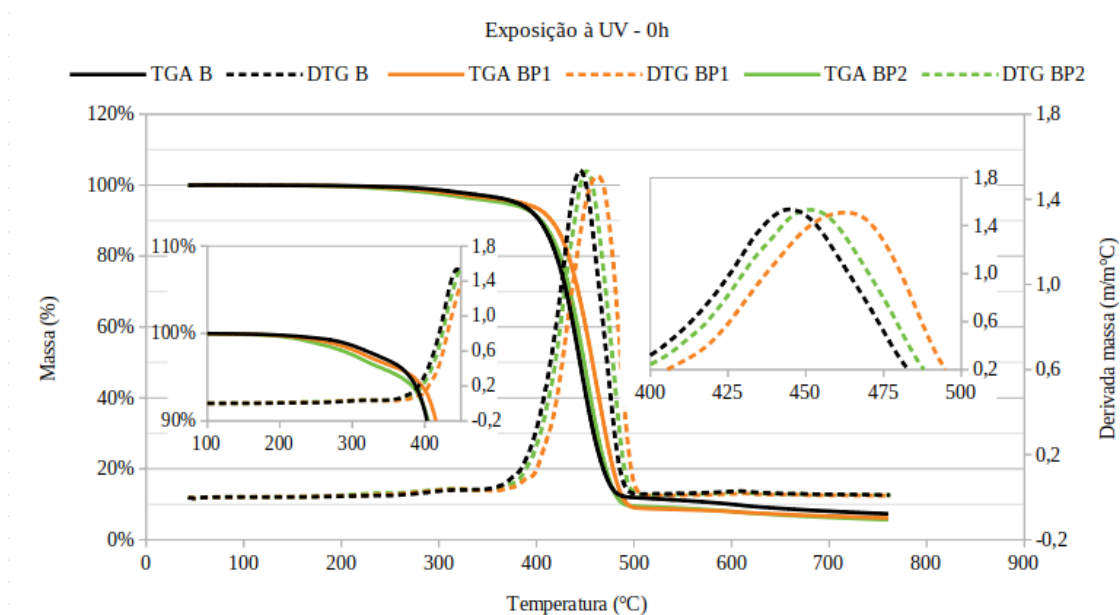


Figura 38: Curvas de TGA e DTG das amostras pré-ensaio de exposição à radiação UV.

Em relação ao segundo evento, correspondente ao material polimérico, o mesmo apresenta uma perda de massa significativamente maior, e, portanto, podendo também ser chamado de evento principal, as amostras sem a adição de aditivo (B) iniciaram a perda de massa a temperaturas menores. Isto pode estar relacionado a uma menor proteção à degradação no processamento dos corpos de prova. Conforme indicado nas curvas de DSC, as amostras contêm uma maior quantidade de PP, o qual sob degradação termooxidativa apresenta fenômenos de cisão de cadeia, gerando moléculas menores, ou oligômeros, os quais degradam a temperaturas menores do que polímeros de alta massa molar, tratando-se de polímeros dentro da faixa de distribuição de massa molar de polímeros comerciais (NATTA et al., 1963).

As amostras BP1 apresentaram a maior temperatura de pico de perda de massa, seguidas das amostras BP2. O grupo BP2 apresentou um esbranquiçamento na superfície, podendo estar associado à fenômenos de migração de aditivos na superfície, possível quando estes se encontram em excesso. A Figura 39 apresenta os corpos de prova obtidos dos grupos de amostra branco (B), BP1 e BP2, a partir da qual pode-se observar a variação significativa de coloração do grupo BP2 em relação às outras amostras. Moléculas de baixa massa molar, como aditivos aplicados em plásticos para melhorar suas propriedades, ou ainda monômeros residuais ou oligômeros, não se encontram ligados quimicamente às cadeias poliméricas, e, portanto, podem se mover livremente na matriz polimérica. Todos polímeros são suscetíveis a processos de transporte de massa, como permeação, migração e sorção de substâncias de baixa massa molar (SILVA et al., 2007; TEHRANY *; DESOBRY, 2004). Ainda, devido à polaridade dos aditivos, quando presentes em excesso, estes podem favorecer à degradação dos polímeros. No entanto, é necessário ressaltar que estes deslocamentos podem estar relacionados também a composição de cada amostra, e não necessariamente, ou puramente, a estes fenômenos relatados. Isto porque os diferentes polímeros presentes nas amostras apresentam estabilidade térmica distinta, e, portanto variação de temperaturas de pico de decomposição T_p . Dessa forma, uma variação significativa da quantidade de cada polímero pode deslocar a curva de perda de massa.

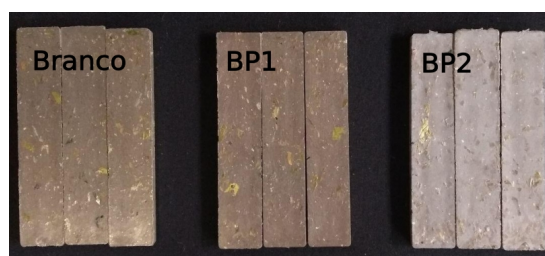


Figura 39: Corpos de prova das amostras branco, BP1 e BP2.

O terceiro evento, entre 580-650 °C, refere-se à temperatura de degradação de moléculas inorgânicas, presentes na forma de carga comumente presentes em embalagens poliméricas, tal como o carbonato de cálcio (CANEVAROLO, 2004; SARANTÓPOULOS et al., 2017).

A Figura 40 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras após ensaio de envelhecimento acelerado em exposição à radiação UV. As curvas apresentaram comportamento semelhante às amostras sem exposição, indicando uma maior perda de massa no primeiro evento proporcional à quantidade de aditivo presente nos corpos de prova, seguido de uma perda de massa a menor temperatura no evento principal para as amostras sem aditivo (B). É possível observar que neste caso houve um maior deslocamento da temperatura de pico ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) deste evento entre as amostras BP1 e BP2, com aditivo, em relação à amostra B, sem aditivo, o que pode estar relacionado à menor proteção tanto ao processamento quanto à exposição à radiação UV do grupo de amostras sem aditivos estabilizantes. É possível observar também a presença de um terceiro evento, referente à degradação de moléculas inorgânicas utilizadas como carga nas embalagens. Por terem apresentado um maior deslocamento para temperaturas mais elevadas da temperatura de decomposição do evento principal, sem a ocorrência de migração de aditivos, considerou-se o desempenho das amostras BP1 superior ao das demais amostras em relação à estabilidade térmica dos materiais.

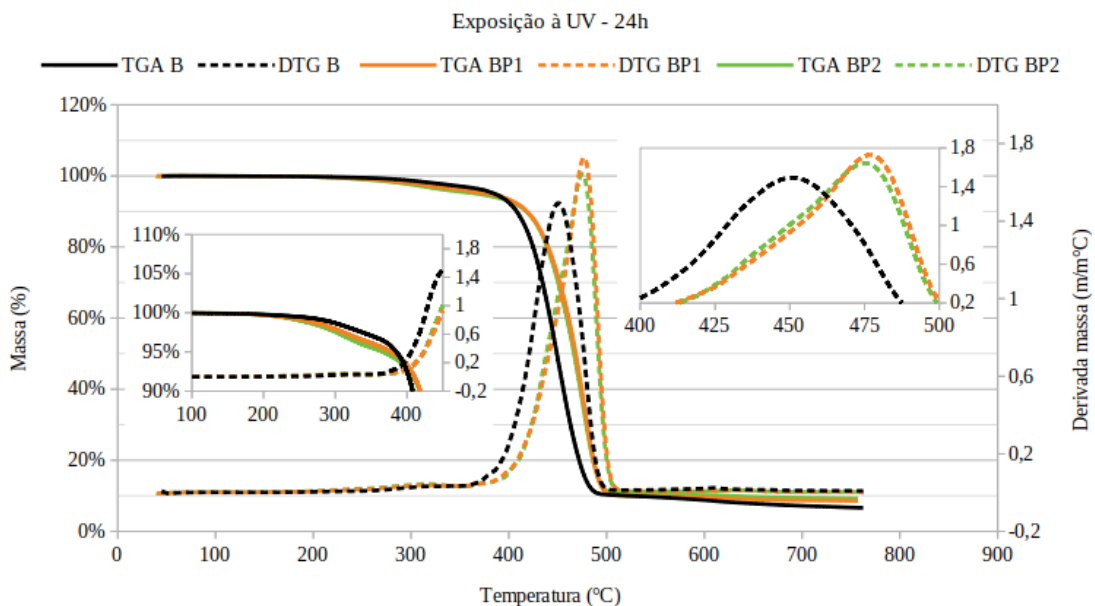


Figura 40: Curvas de TGA e DTG das amostras pós ensaio de exposição à radiação UV.

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos a partir da análise de termogravimetria dos grupos de amostra da etapa 2, e pode ser utilizada como forma complementar para análise dos resultados obtidos nesta seção.

Tabela 8: Dados obtidos por análise termogravimétrica na etapa 2.

Amostra	UV	Perda 10% (°C)	1° Evento		2° Evento		3° Evento		Res. (%) 750°C
			%	T _p (°C)	%	T _p (°C)	%	T _p (°C)	
B	0h	403	2,75	312	85,09	445	4,58	609	7,44
	24h	408	3,42	316	85,87	451	2,60	610	6,71
BP1	0h	416	3,77	325	86,10	462	1,78	613	6,25
	24h	419	3,39	317	84,77	477	0,91	632	8,59
BP2	0h	405	3,88	317	85,42	451	2,68	608	5,76
	24h	418	4,46	317	84,06	475	0,86	633	9,30

5.4.2 Análise colorimétrica e óptica

A Tabela 9 apresenta os valores de L*, a*, b* e ΔE_{CMC} obtidos após ensaio de exposição à radiação UV. É possível observar que todos os grupos de amostras apresentaram uma variação de ΔE_{CMC} maior do que 1. No entanto, as amostras BP2 apresentaram o menor valor atribuído à interferência de radiação UV, com valor de ΔE_{CMC} menor do que 2. Todos os grupos de amostras apresentaram um pequeno aumento no valor de L* - correspondendo a um aumento da capacidade de refletância dos corpos de prova; deslocamento para valores negativos de a* - deslocando da cor vermelha para a cor verde; e diminuição no valor de b* - deslocando do amarelo para a cor azul. Conforme mencionado, as amostras foram limpas instantes anterior à realização do ensaio, e, portanto, além de sujeiras e gorduras, a presença de aditivo em excesso migrado à superfície pode ter sido removido neste processo, o que justifica o menor valor de L* para o grupo BP2, apesar de após um tempo estas se apresentarem com uma camada esbranquiçada, conforme já mostrado na Figura 39.

Tabela 9: Valores de L*, a*, b* e ΔE_{CMC} obtidos após ensaio de envelhecimento acelerado via radiação UV.

Amostra	L*		a*		b*		ΔE_{CMC}
	0h	24h	0h	24h	0h	24h	
Branco	46,25	49,29	1,05	-0,2	6,56	4,17	4,09 ± 0,70
BP1	46,68	48,26	0,67	-0,4	6,31	4,91	2,53 ± 0,28
BP2	47,28	47,68	0,97	-0,05	7,16	6,39	1,67 ± 0,36

É possível observar que para os grupos B e BP1 todos os parâmetros ultrapassaram o limite de tolerância, situando-se como amostras instáveis segundo à norma utilizada ($\Delta E_{CMC} > 2$), enquanto que para BP2 apenas o parâmetro a* não se manteve no espaço da elipse, ou seja, as amostras ultrapassaram o limite de esverdeamento tolerável, colocando-se como amostras semi-instáveis segundo a mesma norma utilizada como referência ($1 < \Delta E_{CMC} < 2$). Segundo a norma utilizada como referência, para serem consideradas estáveis, as amostras não devem apresentar $\Delta E_{CMC} > 1$.

5.4.3 Índice de Fluidez

A Figura 41 apresenta os índices de fluidez das amostras B, BP1 e BP2 pré e pós ensaio de exposição à radiação UV. É possível observar um aumento gradativo do índice de fluidez a medida em que a quantidade de aditivos estabilizantes são adicionados. Por tratarem-se de pequenas moléculas (comparadas às macromoléculas poliméricas) orgânicas, estas podem ter se localizado em espaços intermoleculares, diminuindo a interação entre as mesmas, e aumentando a fluidez das amostras. Comportamento similar de aumento do índice de fluidez com a adição de aditivos estabilizantes foi observada por Fantinel et al. (2018). No entanto, não foram observadas variações significativas entre as amostras pré e pós exposição à radiação UV.

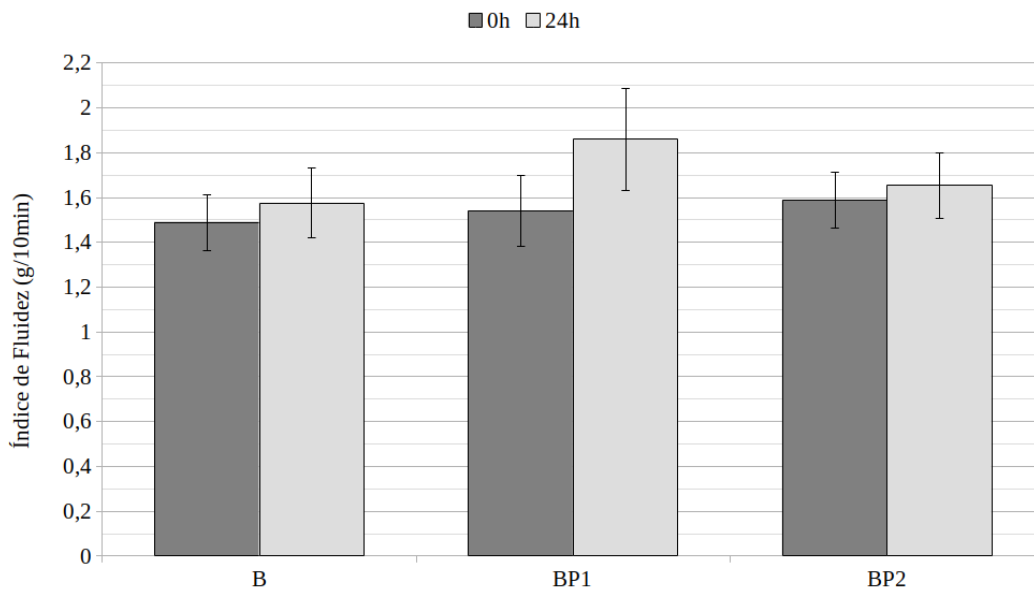


Figura 41: Índice de fluidez das amostras B, BP1 e BP2 pré (0h) e pós (24h) ensaio de exposição à radiação UV.

5.4.4 Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto das amostras B, BP1 e BP2 pré (0h) e após (24h) o ensaio de exposição à radiação à UV são apresentados na Figura 42. A resistência ao impacto do material reciclado se apresentou entre os valores de 16-17 kJ/m². Estes resultados se aproximam de valores de telhas comerciais de PP, de aproximadamente 20 kJ/m². Telhas comerciais recicladas de embalagens longa vida (TetraPak®) podem chegar a valores de até 47 kJ/m² (ROSA, 2015).

Em relação às amostras pré a após ensaio de exposição à radiação UV, é possível observar que não houve variação estatisticamente significativa entre os grupos de amostra B, BP1 e BP2. Da mesma forma, a resistência ao impacto dos materiais se manteve constante após o ensaio de radiação à UV. Um maior tempo de exposição poderia ser oportuno para a observação de uma possível modificação na resistência destes materiais com a adição de aditivos de proteção termo oxidativa e à radiação UV.

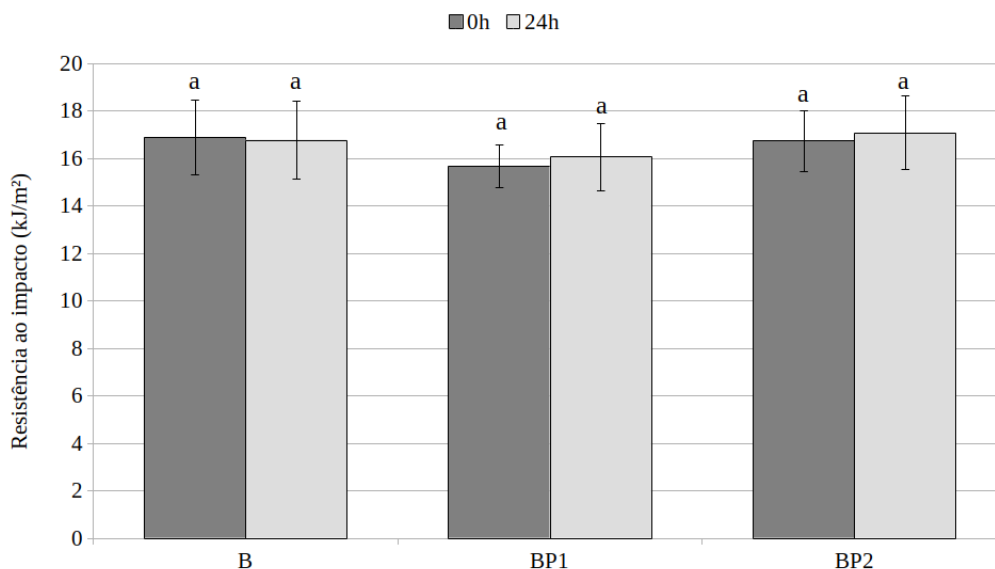


Figura 42: Resistência ao impacto das amostras B, BP1 e BP2, pré (0h) e após (24h) ensaio de exposição à radiação UV.

5.4.5 Conclusão parcial da etapa 2

Durante a etapa 2 do presente trabalho, foi possível identificar, através de curvas de DSC, os principais polímeros e suas referentes quantidades aproximadas presentes nas embalagens de filmes flexíveis comerciais, sendo estes os polietilenos de baixa e linear de baixa densidade (PEBD e PELBD, respectivamente), representando em torno de 21,17 % da amostra, polipropileno (PP), representando 44,61 % e o poli-tereftalato de etileno (PET), sendo 19,31 %. Ainda, as curvas de TGA e DTG indicam a presença de moléculas orgânicas menores, como pigmento e resinas das tintas, e cargas, como CaCO_3 , comumente presente nas embalagens poliméricas comerciais, além do alumínio e outras possíveis cargas inorgânicas como TiO_2 .

A adição de aditivos estabilizantes se mostrou influente no desempenho do material após envelhecimento acelerado via radiação UV, visto que as amostras com maior quantidade de absorvedor de UV (BP2) apresentaram menor valor de ΔE_{CMC} a partir de análise colorimétrica após exposição à radiação, seguida da amostra BP1 (quantidade intermediária de absorvedor de UV) e após a amostra B (sem aditivos). No entanto, verificou-se a ocorrência de migração destes aditivos na composição BP2, o que pode ter contribuído negativamente para a estabilidade térmica dos corpos de prova.

As amostras BP1 apresentaram melhor estabilidade térmica em relação às outras composições.

Outras propriedades, como resistência ao impacto, e índice de fluidez não apresentaram modificações significativas entre as diferentes composições ou após envelhecimento acelerado via radiação UV.

Dessa forma, a composição das amostras BP1 foi definida como ideal para o seguimento do presente estudo.

5.5 Etapa 3 – Incorporação de agentes compatibilizantes na amostra BP1

5.5.1 Análises térmicas

A Figura 43 apresenta as curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 compatibilizadas com as poliolefinas grafitizadas. É possível observar a manutenção dos picos endotérmicos, referentes à fusão, do PP e do PET na temperatura de 161 e 252 °C, respectivamente. No entanto, observou-se um deslocamento para temperaturas mais elevadas dos picos endotérmicos referentes à fusão dos polietilenos de baixa e linear de baixa densidade. A Figura 44 apresenta as curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras. De forma semelhante, os picos exotérmicos de cristalização dos polietilenos apresentaram um deslocamento para temperaturas mais elevadas, se aproximando do pico exotérmico referente à cristalização do PP. Esse comportamento foi reportado por Aumnate et al. (2016) em estudo de reciclagem com blendas de PP/PEBD. Neste estudo, a aproximação dos picos exotérmicos é diretamente proporcional à quantidade de PEBD na blenda, resultando em picos sobrepostos na composição 25/75 %m. Esta mudança é atribuída pelos autores como um possível efeito da compatibilidade parcial entre o PEBD e o PP nesta proporção. A correlação apresentada entre as entalpias observadas e a Regra das Misturas confirmam essa possibilidade, segundo os autores.

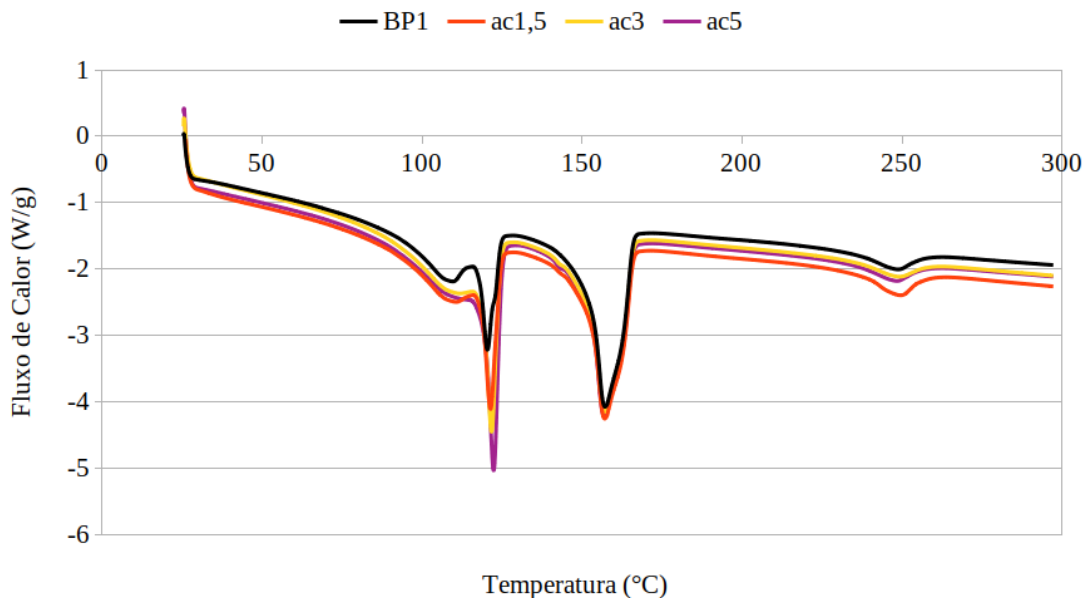


Figura 43: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 e compatibilizadas com diferentes teores de PP-gAM e PE-gAM.

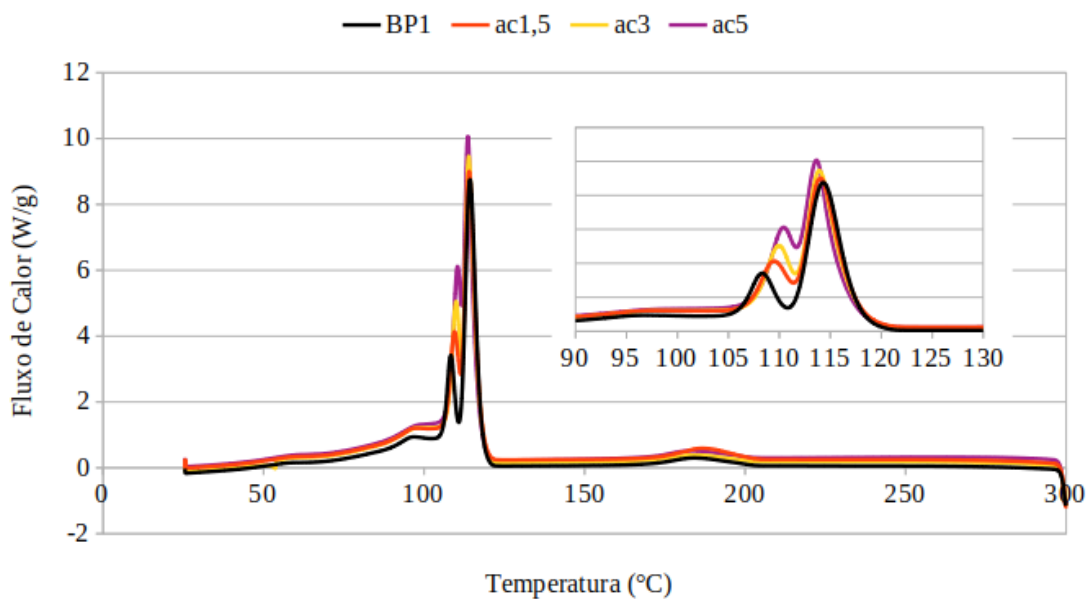


Figura 44: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 e das compatibilizadas com diferentes teores PP-gAM e PE-gAM.

Como o deslocamento dos picos endotérmicos e exotérmicos dos polietilenos foi maior para maiores quantidades de agentes compatibilizantes adicionados, estes fenômenos podem estar associados à obtenção de uma maior compatibilidade entre as

fases de PE e PP contidas nas amostras do presente trabalho, a partir da adição destes agentes. Dikobe e Luyt (2010) realizaram um estudo comparativo de compósitos com pó de madeira, comparando seu desempenho com matrizes formadas por blendas de PP/PELBD e PP-gAM/PELBD. As imagens de MEV obtidas em este trabalho mostram que as superfícies de fratura de blendas de PP-gAM/PELBD 50/50 %m são mais suaves do que blendas de PP/PELBD na mesma composição, indicando uma melhor adesão interfacial, quando usado polipropileno grafitizado, com a blenda apresentando uma morfologia co-contínua. Demais indícios de melhor compatibilidade entre as fases são o aumento das propriedades mecânicas, e maior estabilidade térmica das blendas grafitizadas. Além disso, a grafitização conduziu uma modificação na cristalização das blendas, caracterizada pelo surgimento de dois picos endotérmicos entre as temperaturas de fusão do PELBD e do PP, atribuídos aos fenômenos de co-cristalização de frações de PELBD e PP. O surgimento destes picos só foi observado para blendas com quantidades iguais de PP e PELBD, não sendo apresentado em blendas nas demais composições. Dois mecanismos distintos foram propostos para a co-cristalização em blendas de PELBD/PEAD: primeiramente a ocorrência da incorporação de cadeias lineares do PELBD em cristais de PEAD, e, posteriormente, a segregação dos co-cristais da matriz durante o resfriamento, criando uma terceira fase com pico de fusão intermediário em relação aos polímeros puros (XU et al., 2001).

A compatibilização de blendas de polipropileno e polietileno com poliolefinas grafitizadas também foi estudado por Chiu, Yen e Lee (2010), com o objetivo de estudar a influência dessas nas blendas de PP/PEAD e compósitos de PP/PEAD/nanoargilas. Estes observaram que a incorporação tanto de PE-gAM quanto de PP-gAM conduziu a uma mudança na morfologia do compósito e da blenda, tornando-a menos distinguível, e, portanto, sugerindo uma maior miscibilidade da blenda PP/PEAD. Os autores, a partir de curvas de DSC, observaram que a adição dos compatibilizantes não se mostrou influenciável na cristalização do PP e do PEAD em blendas PP/PEAD (sem nanoargila) em taxas de 10 °C/min, mas apresentou pequena redução nas temperaturas e entalpias de fusão de ambos os polímeros na blenda e nos nanocompósitos, indicando uma menor cristalinidade nessas condições.

Esta redução da temperatura e entalpia de fusão do polipropileno também foi observada no presente estudo. No entanto, é observado um aumento na entalpia de fusão de polietilenos. Este aumento pode ser atribuído à adição de PE-gAM, composto por um

polietileno de alta densidade grafitizado, e, portanto, mais cristalino que os polietilenos de baixa e linear de baixa densidade, aumentando a entalpia de fusão associada a essa classe de polímeros. As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados obtidos das curvas de DSC das amostras desta etapa.

Tabela 10: Temperaturas de transição das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC.

Amostra	TEMPERATURAS (°C)											
	PEs						PP			PET		
	PEBD			PELBD			T _F ^{1°}	T _C	T _F ^{2°}	T _F ^{1°}	T _C	T _F ^{2°}
	T _F ^{1°}	T _C	T _F ^{2°}	T _F ^{1°}	T _C	T _F ^{2°}						
BP1	111	97,6	111	121	109	122	158	115	159	249	191	254
ac1,5	110	96,0	111	122	110	121	161	114	157	252	187	250
ac3	111	96,4	112	122	110	122	161	114	157	252	185	249
ac5	111	98,6	112	123	110	122	161	114	157	252	183	248

* T_F^{2°} temperatura de fusão do polímero obtida a partir da curva de segundo aquecimento.

A Figura 45 apresenta as curvas de TGA e DTG obtidas para as amostras compatibilizadas. É possível observar um aumento da estabilidade térmica das amostras com a adição de compatibilizantes para concentrações superiores a 3 %m de cada poliolefina. As amostras sem compatibilizante e com 1,5 %m de PE-gAM e 1,5 %m de PP-gAM (ac1,5) apresentaram uma temperatura de decomposição do evento principal em torno de 447,45 °C. A adição de 3 %m de cada compatibilizante (ac3) resultou em um aumento até 453,31 °C desta temperatura, equivalente a amostra ac5, com maior teor do aditivo.

Tabela 11: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC.

Amostra	ENTALPIAS (J/g)						
	PEs		PP		PET		
	$\Delta H_F^{1^\circ}$	$\Delta H_F^{2^\circ}$	$\Delta H_F^{1^\circ}$	$\Delta H_F^{2^\circ}$	$\Delta H_F^{1^\circ}$	ΔH_C	$\Delta H_F^{2^\circ}$
BP1	24,95	24,53	32,73	30,84	6,33	5,10	4,05
ac1,5	29,60	31,07	33,61	34,39	6,06	7,18	5,29
ac3	32,94	33,28	34,89	35,60	4,29	5,04	3,30
ac5	33,00	32,80	31,92	33,10	4,36	4,65	3,40

* $\Delta H_F^{1^\circ}$ $\Delta H_F^{2^\circ}$ referem-se às entalpias de fusão do polímero obtida a partir da curva de primeiro e segundo aquecimento, respectivamente.

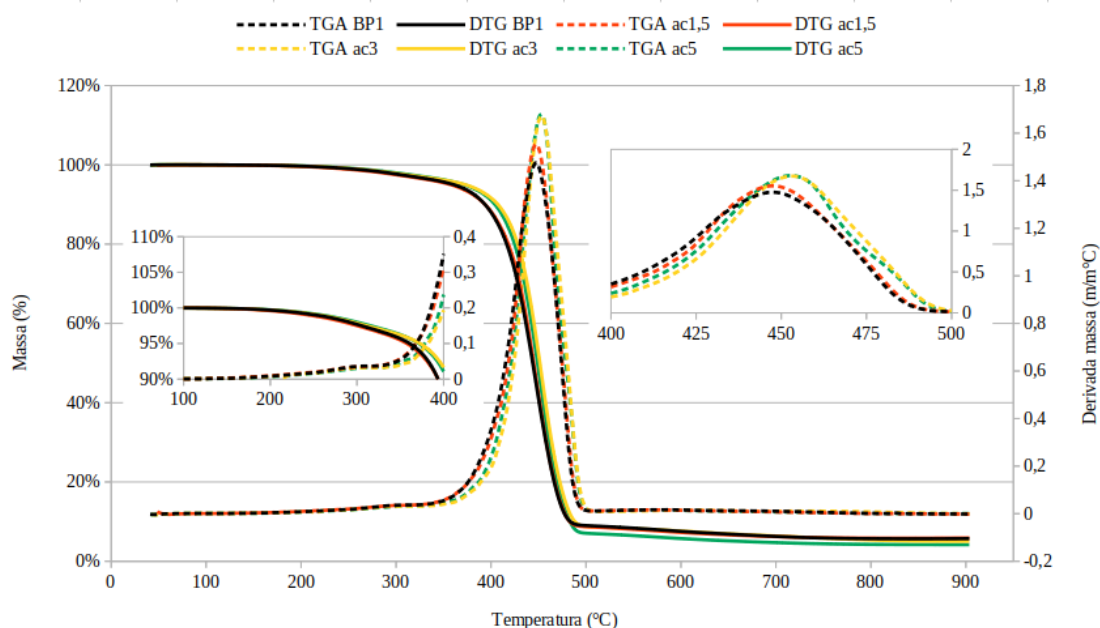


Figura 45: Curvas de TGA e DTG das amostras compatibilizadas com PP-gAM e PE-gAM.

Dikobe e Luyt (2010) também observaram uma maior estabilidade térmica para blendas com adição de compatibilizantes grafitizados. Os autores atribuíram este fenômeno à formação de uma morfologia co-contínua, a qual se mostrou com menor número de vazios. Outra razão proposta a este fenômeno foi a de que produtos de

degradação podem ter sua difusão desacelerada devido à melhor interação entre fases, fazendo com que a perda de massa só seja observada a altas temperaturas, indicando uma aparente maior estabilidade térmica. Chiu, Yen e Lee (2010), de forma semelhante, observaram que a adição de 15% de PE-gMA ou PP-gMA aumentaram ligeiramente a estabilidade térmica de compósitos formados por PP/PEAD/nanoargila (3%*m*). Os autores reconheceram este aumento como consequência de uma melhor dispersão da nanoargila na blenda, o que pode ter acarretado em reduções na permeabilidade de oxigênio e calor na matriz polimérica, formada pela blenda.

5.5.2 Análise morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 46 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras BP1, sem compatibilizante, e ac1,5, com adição de PE-gAM e PP-gAM 1,5/1,5%. Em ambas amostras, é possível observar partículas com boa dispersibilidade e com tamanhos de aproximadamente 1 μ m, características que conferem uma boa compatibilidade entre fases. No entanto, as imagens da amostra BP1 apresentam um maior número de vazios e descontinuidades, bem como interfaces mais definidas. As partículas dispersas na amostra compatibilizada apresentam uma maior coalescência, com superfície mais suave e homogênea, tornando as fases menos distinguíveis, e, assim, indicando uma maior miscibilidade.

As curvas obtidas de DSC, já apresentadas, indicam a presença de PEBD, PELBD e PP, indicando, portanto, que o material do presente trabalho é constituído por uma blenda ternária como matriz. Além disso, à temperatura de processamento (200 °C), tanto o PET quanto o alumínio não fundem, e, portanto, espera-se que estes estejam presentes na amostra como carga ou reforço (na forma de fragmento de filmes). Estes filmes são visualizados na Figura 46a e estão indicadas com um círculo em vermelho.

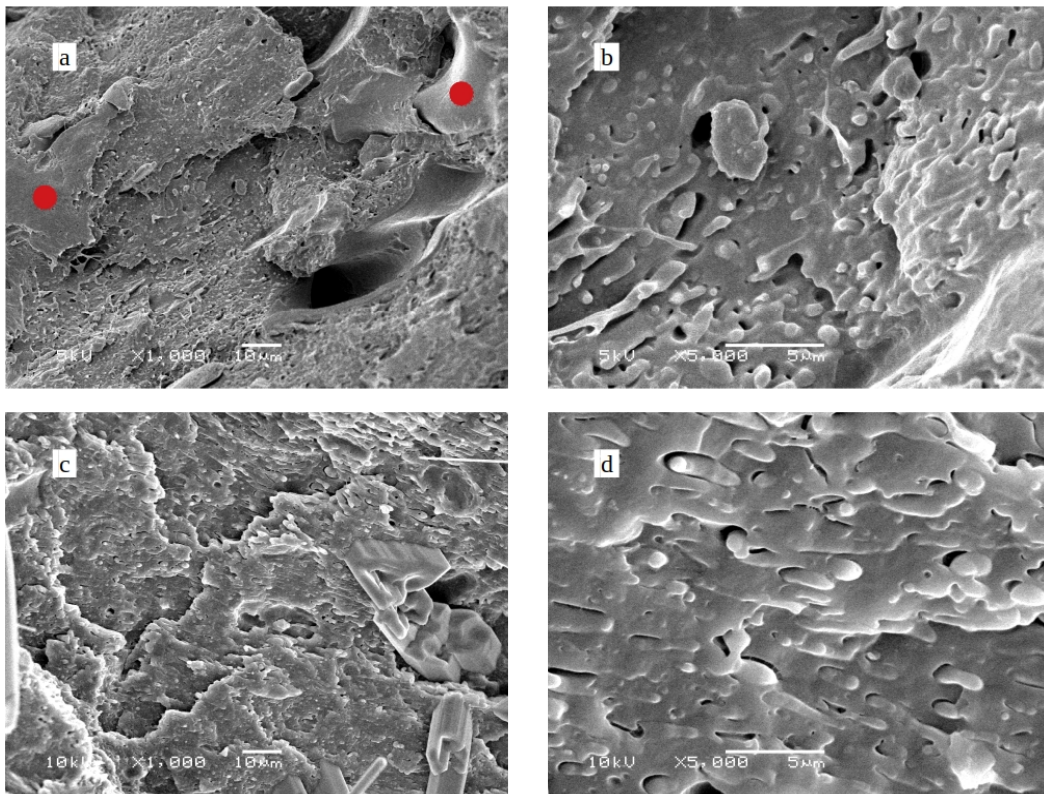


Figura 46: Imagens obtidas por MEV: amostras BP1 a) 1000x e b) 5000x, amostras compatibilizadas ac1,5 com c)1000x e d)5000x de magnificação.

Em geral, poliolefinas grafitizadas com anidrido maleico são aplicadas com o intuito de promover uma melhor adesão interfacial entre polímeros apolares, como as poliolefinas, e polímeros sintéticos apresentando polaridade, como poliamidas ou o politereftalato de etileno (ABDOLRASOUL; MELDRUM, 1999; AKBARI; ZADHOUSH; HAGHIGHAT, 2007; ARAUJO; MORALES, 2018; PANG et al., 2000; TAO; MAI, 2007), ou entre polímeros naturais, como pó de madeira (GAO et al., 2008, 2012), farinha biológica (KIM et al., 2007), amido de milho (LIU; WANG; SUN, 2003), amido de tapioca (ABDUL WAHAB; ISMAIL; OTHMAN, 2012). Entretanto, outros estudados têm reportado a ocorrência da compatibilização de blendas de polipropileno e polietileno, conforme já mencionado anteriormente, a partir da incorporação destes agentes compatibilizantes.

Poliolefinas podem ser grafitizadas *in situ*, através de extrusão reativa, criando blendas de PP/PE enxertadas a partir da adição de anidrido maleico e um peróxido

como iniciador (GAO et al., 2008, 2012), ou ainda pode ocorrer separadamente, sendo a poliolefina grafitizada resultante adicionada à blenda posteriormente via processos extrusivos posteriores (CHIU; YEN; LEE, 2010; DIKOBÉ; LUYT, 2010). No primeiro caso, a adesão interfacial é obtida a partir de ligações químicas, enquanto que no segundo caso, nenhum dos autores reporta ou propõe o mecanismo de interação entre os agentes compatibilizantes. No entanto, é possível considerar que a polaridade fornecida pelo anidrido maleico às cadeias poliméricas, tanto do polietileno quanto do polipropileno, quando estes são grafitizados, é influente para o surgimento de forças secundárias de Wan der Walls mais intensas, o que poderia ter como consequência uma melhor interação entre os polímeros da blenda. Ainda, considerando-se que o presente estudo foi realizado com materiais pós-consumo, e, portanto, mais suscetíveis à processos de degradação, é possível que a ocorrência de grupos funcionais, oriundos desses processos, viabilize interações entre esses e os grupos anidridos, desenvolvendo uma maior adesão interfacial entre as fases, ou ainda acelere processos de degradação que podem gerar como consequência reações entre as cadeias de polipropileno e polietileno, conforme estudado por Braun et al. (1998).

Diferentes tipos de fases morfológicas podem ocorrer em uma blenda ternária composta por duas fases dispersas em uma matriz contínua. Em alguns casos, um material, presente em menor quantidade, pode encapsular a outra fase dispersa, formando uma estrutura conhecida como *core-shell*. Em outros, pode haver duas fases dispersas individualmente na matriz (HOBBS; DEKKERS; WATKINS, 1988), ou ainda os dois componentes em menor quantidade se encontrarem misturados. A morfologia que será formada está profundamente ligada à interação interfacial entre as fases, enquanto que a viscosidade relativa entre estas afeta mais diretamente o tamanho das fases dispersas (HEMMATI; NAZOKDAST; SHARIAT PANNAHI, 2001). Diversos estudos foram realizados com blendas de PP e diferentes tipos de polietilenos. É sabido que PP e PE são imiscíveis, apesar de suas estruturas químicas serem similares. Estudos reportam essa imiscibilidade tanto no estado cristalino quanto no estado fundido (BARTCZAK; GALESKI; PRACELLA, 1986; MARTUSCELLI et al., 1984). A maior quantidade e o maior índice de fluidez conferido ao PP indicam que este constitui a matriz da blenda polimérica, enquanto que os polietilenos de baixa e linear de baixa densidade compõem as partículas dispersas. A superfície de fratura indica a deformação plástica de algumas partículas coalescidas, enquanto que em outras essa deformação não

é visível de forma significativa, e a interface é visualizada menos aderida à matriz. Isto pode indicar a distinção entre partículas de PEBD e PELBD. No entanto, maiores análises se colocam necessárias para se fazer tal distinção, as quais não foram realizadas durante o presente estudo.

5.5.3 Índice de Fluidez

A Figura 47 apresenta os resultados do ensaio reológico de índice de fluidez (IF). As letras localizadas acima das colunas de resultados identificam os grupos homogêneos obtidos a partir do teste de diferença mínima de Fisher (LSD) realizado. É possível observar uma significativa diminuição no IF com a adição de 1,5% de agente compatibilizante, característica que configura um polímero mais viscoso. No entanto, com a adição de maiores quantidades compatibilizantes observou-se um aumento no IF do material, chegando a valores próximos às amostras sem compatibilização.

O índice de fluidez é considerado um método indireto de se medir a viscosidade do material. Em uma blenda, quando há um aumento nas forças de interações entre as fases geralmente ocorre um aumento na viscosidade do material, e, portanto, o índice de fluidez diminui. Além disso, mudanças na massa molar do polímero também podem ser percebidas através da variação do índice de fluidez do mesmo (AUMNATE et al., 2016). Bolba e Santana (2018) estudaram a compatibilização de blendas de PET reciclados (PET-R) tenacificadas com EPDM a partir da adição de EPDM grafitizado (EPDM-gMA) ou PE-gAM. Os autores verificaram a redução do índice de fluidez de todas as blendas com a compatibilização das mesmas, sendo maior a redução para amostras com PE-gAM incorporado, seguidas das amostras com EPDM-gMA. Outras análises de caracterização realizadas indicaram a obtenção de uma melhor adesão interfacial entre o PET e o EPDM a partir do PE-gAM em relação ao EPDM-gMA, seguido das amostras sem compatibilizante.

É necessário ressaltar o valor substancialmente mais elevado do PP-gAM em relação aos polímeros presentes nas embalagens flexíveis originalmente (IF PP-gAM (190°C/2.16 kg) = 115 g/10min e IF PEAD-gAM (190°C/2.16 kg) = 5 g/10min). Assim, a redução do IF medido com a adição de 1,5/1,5 %m dos compatibilizantes pode indicar a melhor adesão entre as fases da blenda, enquanto que o posterior aumento da fluidez

pode indicar o efeito da presença do PP-gMA em maiores quantidades devido à sua natural menor viscosidade. Tanrattanakul et al., (1997), de forma semelhante, observaram o efeito de uma viscosidade máxima com a adição de elastômeros em uma blenda de PET/SEBS devido à compatibilização, apresentando posteriormente uma queda na viscosidade com a adição de maiores quantidades do elastômero, o qual apresentava uma viscosidade menor em relação ao PET.

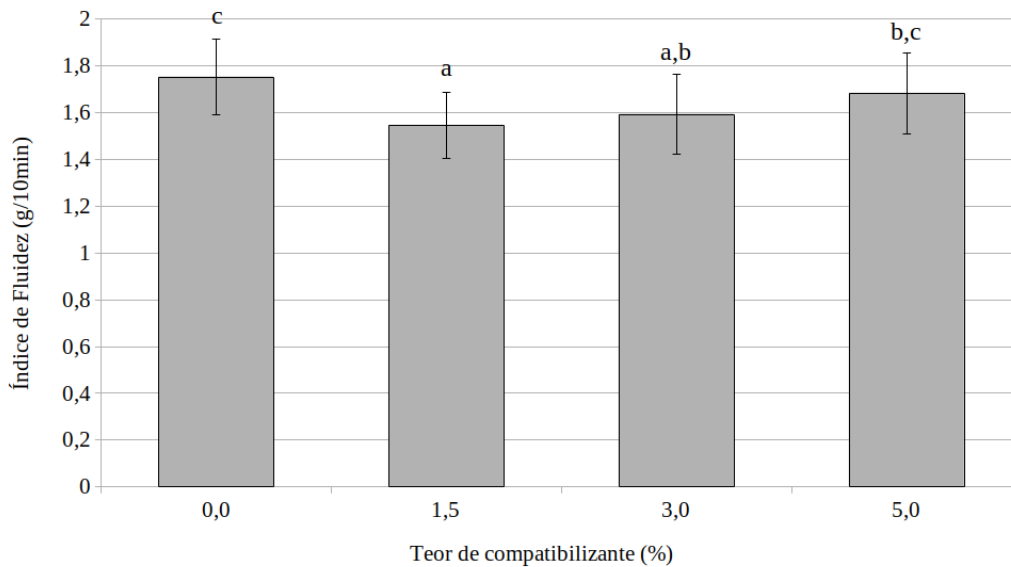


Figura 47: Índice de fluidez das amostras BP1 e as compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.

5.5.4 Propriedades mecânicas

A Figura 48 apresenta os valores de resistência de impacto das amostras sem e com compatibilização. As letras localizadas acima das colunas de resultados identificam os grupos homogêneos obtidos a partir do teste de diferença mínima de Fisher (LSD) realizado. É possível observar uma melhoria dessa propriedade com a adição de PE-gAM e PP-gAM, chegando a aumentos de aproximadamente 70% com teores de 5/5 %m de compatibilizantes, seguido de aumento de 37% com 3/3 %m de compatibilizante e 17% com os teores de 1,5/1,5 %m. Assim, o aumento do teor de compatibilizantes nos resíduos resultou em variações significativas em todas as concentrações estudadas.

A melhoria das propriedades mecânicas a partir da compatibilização de blendas é amplamente reportada, e, de forma geral, está associada à melhor transferência de energia ao longo do material quando há maior adesão interfacial entre as fases presentes no mesmo (BOLBA; SANTANA, 2018; CHIU; HSIAO, 2006; LUSINCHI et al., 2001; MEHRABI MAZIDI; RAZAVI AGHJEH, 2015).

O aumento da resistência ao impacto de blendas de PE/PET a partir da compatibilização com PE-gMA foi observado na reciclagem de filmes flexíveis comerciais por Uehara, França, e Canevarolo Junior (2015), e por Chiu e Hsiao (2006). Essa melhora foi atribuída pelos autores à melhora da adesão interfacial, em conjunto com a característica elastomérica do compatibilizante. Além disso, segundo Baxi, Pathak e Peshwe (2011), a porção amorfa do polímero semicristalino, mais maleável do que a porção cristalina, pode se comportar de forma semelhante a uma fase elastomérica para contribuir com uma maior resistência de impacto. Dessa forma, a redução da entalpia de fusão observada para o PP com a adição de compatibilizantes, indicando a redução na cristalinidade do mesmo, pode ter colaborado com o aumento da resistência ao impacto do material.

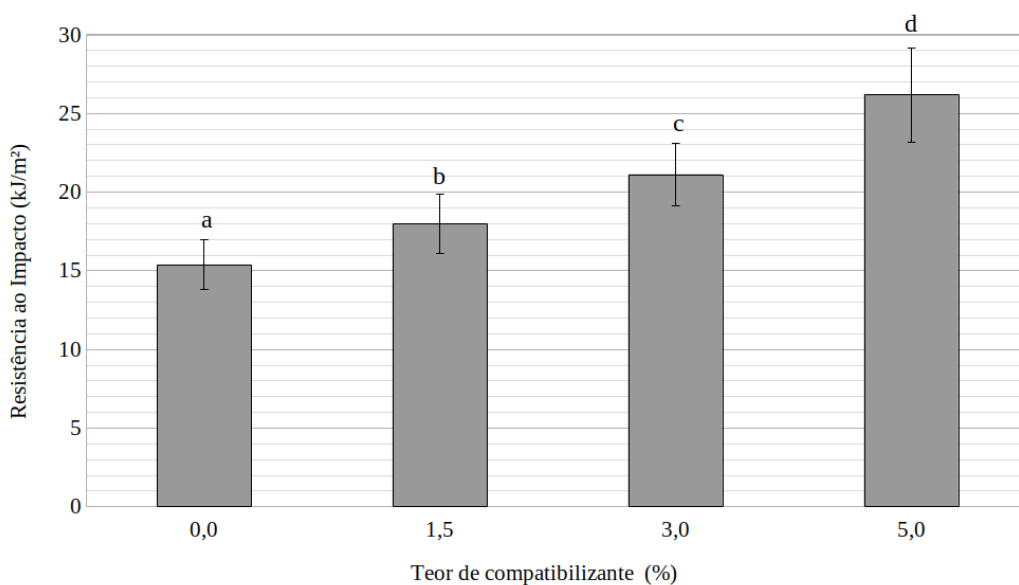


Figura 48: Resistência ao impacto das amostras BP1 e compatibilizadas.

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam as propriedades de módulo de elasticidade E, tensão máxima e extensão na tensão máxima, respectivamente, das amostras BP1 sem e com compatibilizantes. As letras localizadas acima das colunas de resultados identificam os grupos homogêneos obtidos a partir do teste de diferença mínima de Fisher (LSD) realizado.

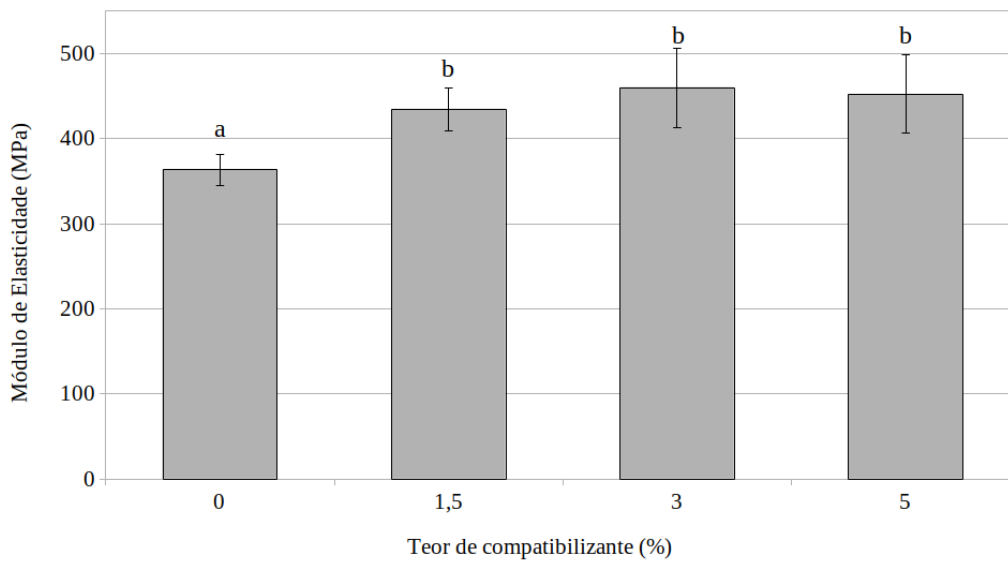


Figura 49: Módulo de elasticidade (MPa) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.

Como mencionado anteriormente, a fraca adesão interfacial resulta em propriedades mecânicas mais pobres nas blendas, em geral. Os vazios, presentes em menor número nas amostras compatibilizadas, conforme apresentado através de imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 46, agem como defeitos quando tensões são aplicadas. Dessa forma, o aumento do módulo de elasticidade e da tensão máxima das amostras com maior quantidade de compatibilizantes é esperado. Amostras com PP-gAM/PE-gAM 3/3 %m apresentaram um aumento de 26% e 14% no módulo de elasticidade e na tensão máxima. No entanto, não são verificadas melhoras adicionais nessas propriedades com posterior aumento de compatibilizantes (composição 5/5 %m). A melhora das propriedades mecânicas com a substituição de PP por PP-gAM em blendas com PELBD foi verificado por Dikobe e Luyt (2010). No entanto, a

Extensão na Tensão Máxima se mostrou menor para maiores quantidades de agentes compatibilizantes.

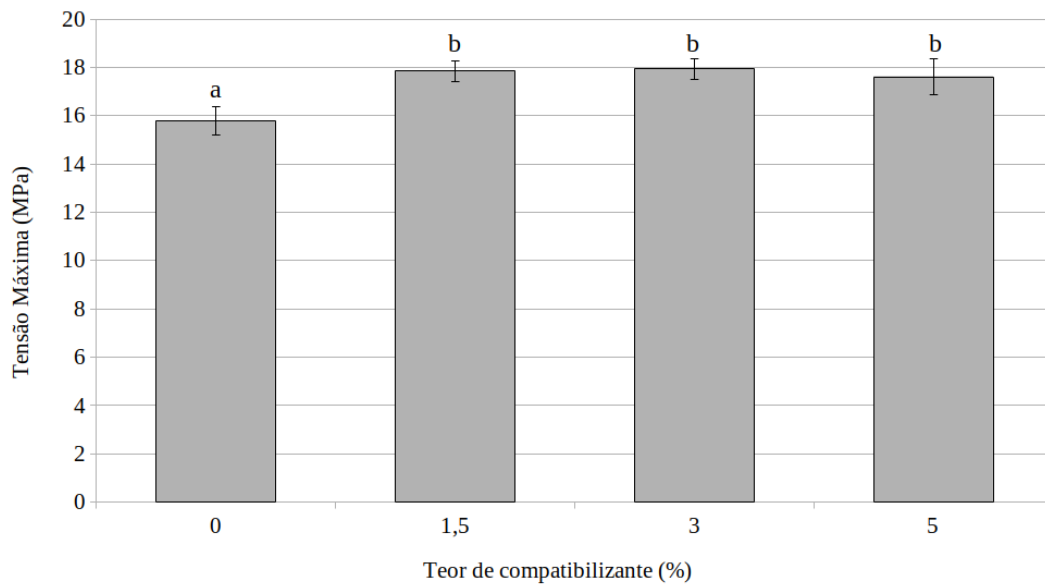


Figura 50: Tensão máxima (MPa) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.

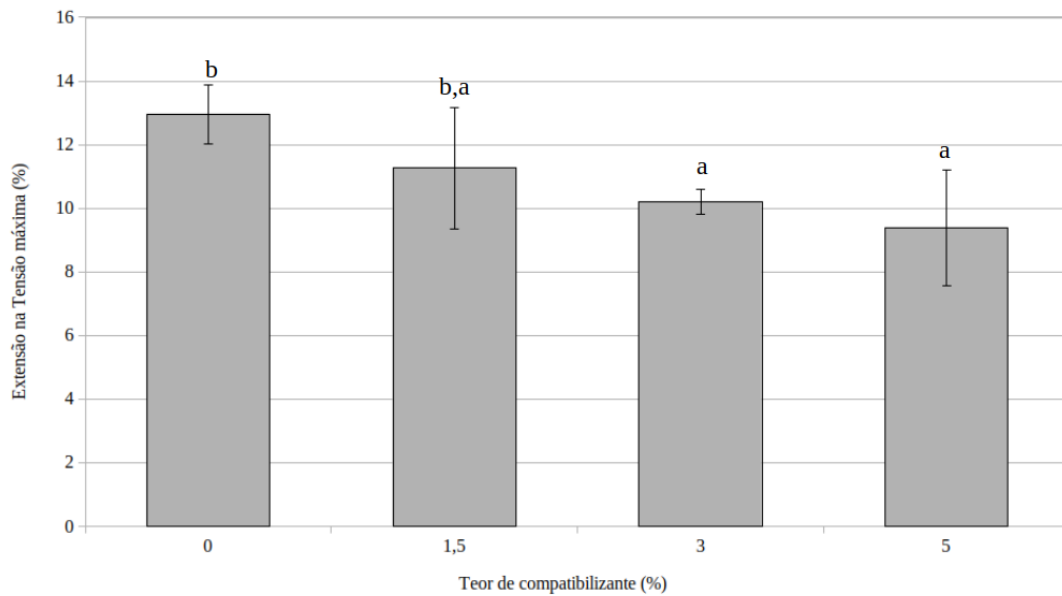


Figura 51: Extensão na tensão máxima (%) das amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.

É necessário ressaltar, no entanto, que o uso de grandes quantidades de compatibilizantes para uso na reciclagem não é comum devido ao alto custo destes agentes, e, portanto, a viabilidade econômica deste método de beneficiamento dos materiais reciclados deve ser estudada.

5.5.5 Ângulo de contato

A Figura 52 mostra as imagens das gotas de água depositadas na superfície das amostras sem e com compatibilização obtidas pelo ensaio de ângulo de contato. A Figura 53 apresenta os valores médios dos ângulos de contato medidos das amostras sem e com compatibilizantes. É possível observar uma diminuição do ângulo para concentrações maiores que 3/3 %m de agentes, indicando maior molhabilidade destas amostras. Os agentes compatibilizantes são poliolefinas com grupos polares adicionados à cadeia, e, portanto, conferem uma maior polaridade à estrutura química do material. Desta forma, as moléculas do anidrido maleico aumentam a energia superficial do material, conferindo melhor interação com moléculas de água, e, conseqüentemente, tornando a superfície mais hidrofílica e diminuindo o ângulo de contato observado.

A funcionalização do polipropileno é buscada devido à baixa energia de superfície do mesmo, o que limita suas aplicações em adesivos, tintas e processos de laminação, por exemplo (BEHOLZ; ARONSON; ZAND, 2005). Dessa forma, a funcionalização do polipropileno pode ser utilizada com o intuito de se promover uma maior energia de superfície, e, a partir disso, melhores interações físicas e químicas com outros materiais. Silveira (2012) em estudo sobre a modificação superficial de filmes de PELBD funcionalizados por meio de agentes funcionalizantes, tais como o PE-gAM, verificou o aumento da energia de superfície, com conseqüente redução do ângulo de contato a partir da funcionalização do polímero, obtendo-se filmes com melhor adesão. Em outro estudo comparativo realizado com polipropileno com e sem adição de PP-gAM, o mesmo efeito sobre o ângulo de contato foi observado (RABAIOLI; SANTANA, 2018).

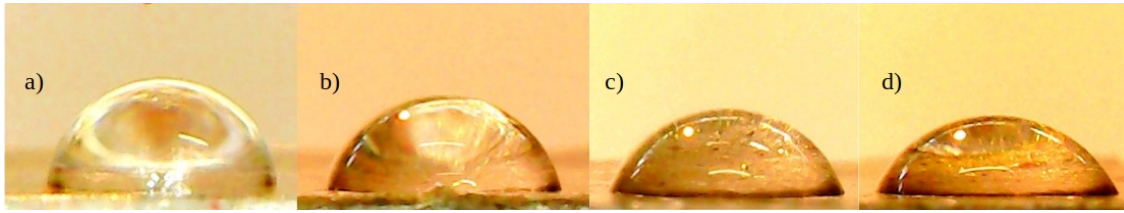


Figura 52: Imagens do ângulo de contato das amostras a) BP1, sem compatibilizante b) ac1,5 c) ac3 e d) ac5

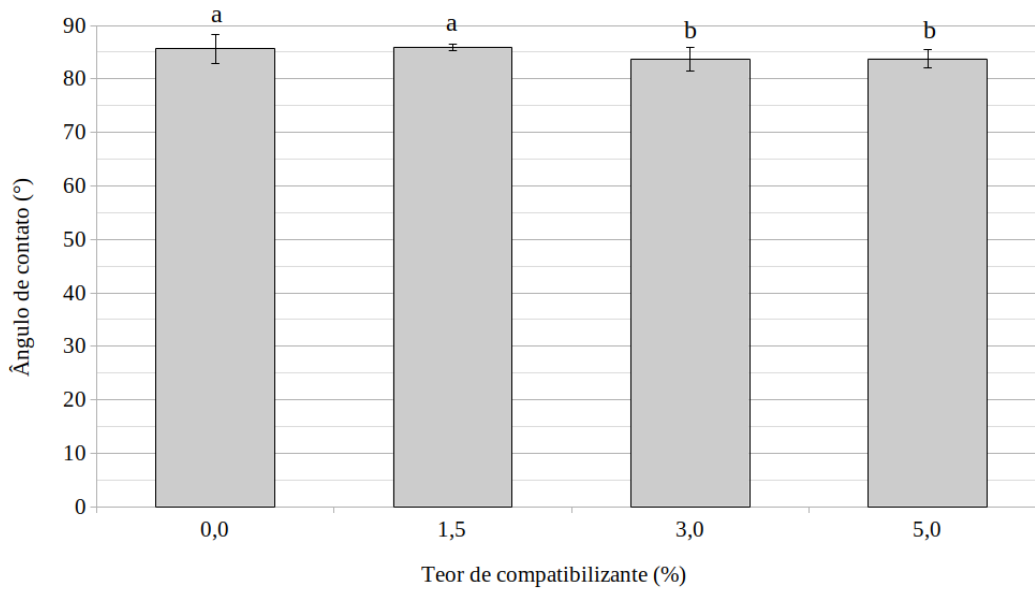


Figura 53: Ângulo de contato medido para amostras BP1 e compatibilizadas com 0/0, 1,5/1,5, 3/3 e 5/5% de PE-gAM e PP-gAM.

5.5.6 Conclusão parcial da etapa 3

Na etapa 3, a partir das curvas de DSC, observou-se um deslocamento para temperaturas mais elevadas dos picos endotérmicos referentes à fusão dos polietilenos de baixa e linear de baixa densidade, seguindo de um deslocamento dos picos exotérmicos de cristalização dos polietilenos, estes se aproximando do pico exotérmico referente à cristalização do PP. Concluiu-se que estes fenômenos podem estar associados à obtenção de uma maior compatibilidade entre as fases de PE e PP contidas nas amostras do presente trabalho, a partir da adição destes agentes, sendo maior o deslocamento verificado para maiores teores de compatibilizantes. A redução do índice de fluidez com a compatibilização das amostras indica, de forma complementar, o efeito

de uma maior adesão interfacial entre as fases da amostra. No entanto, para maiores teores de compatibilizantes o índice de fluidez volta a aumentar, visto que o IF do PP-gAM puro é substancialmente mais elevado.

As curvas de TGA e DTG indicaram ter ocorrido um aumento da estabilidade térmica das amostras com a adição de compatibilizantes. Este fenômeno pode ser atribuído à formação de uma morfologia com menor número de vazios, observada através de imagens de MEV. O menor número de vazios pode diminuir a quantidade de oxigênio aprisionado, retardando processos de degradação e aumentando a estabilidade térmica do material. Outra razão proposta a este fenômeno foi a de que produtos de degradação podem ter sua difusão retardada devido à melhor interação entre fases, fazendo com que a perda de massa só seja observada a altas temperaturas, indicando uma aparente maior estabilidade térmica.

Em relação à composição e morfologia das amostras, a maior quantidade e o maior índice de fluidez conferido ao PP indicam que este constitui a matriz da blenda polimérica, enquanto que os polietilenos de baixa e linear de baixa densidade compõem as partículas dispersas, formando, dessa forma, uma blenda ternária.

As propriedades mecânicas do material, como resistência ao impacto, tensão máxima e módulo de elasticidade apresentaram um desempenho significativamente maior com o aumento do teor de compatibilizante. No entanto, a partir de 3/3 %m, a adição de maiores teores de compatibilizantes não gerou aumento adicional significativo nessas propriedades. A partir disso, e visto que o uso de grandes quantidades de compatibilizantes para uso na reciclagem não é comum devido ao alto custo destes agentes, a amostra BP1 com adição de 3/3 %m de compatibilizante foi identificada como ideal para o seguimento do presente trabalho para a etapa de adição de modificadores de impacto, ou tenacificantes.

5.6 Etapa 4 – Incorporação de modificadores de impacto às amostras da etapa 3

5.6.1 Análises térmicas

A Figura 54 apresenta a curva de DSC obtida para o tenacificante utilizado, a partir da qual não se verifica picos de fusão ou cristalização, e, portanto, caracteriza-se

por um polímero amorfo. A Figura 55 apresenta as curvas de DSC de segundo aquecimento obtida para as amostras com adição de tenacificante sem a presença de compatibilizantes. É possível observar uma redução significativa nas entalpias endotérmicas referente à fusão dos polímeros presentes nas amostras. A entalpia referente à fusão dos polietilenos apresentou redução de até 35,06%, variando de 24,53 J/g para 15,93 J/g, enquanto que para o polipropileno a redução foi de aproximadamente 27,79%, de 30,84 J/g para 22,27 J/g. Esses valores são apresentados na Tabela 12. A maior quantidade de material amorfo nas amostras apresenta como consequência direta uma redução nas entalpias de fusão do material. Com a redução das entalpias de fusão, foi possível observar a distinção de dois picos próximos à temperatura de fusão do polipropileno. Estes podem ser referentes à heterogeneidade da amostra, a qual pode conter diferentes *grades* de polipropileno, apresentando assim uma faixa mais ampla de temperaturas de fusão, de forma semelhante ao que ocorre com polietilenos reportada anteriormente.

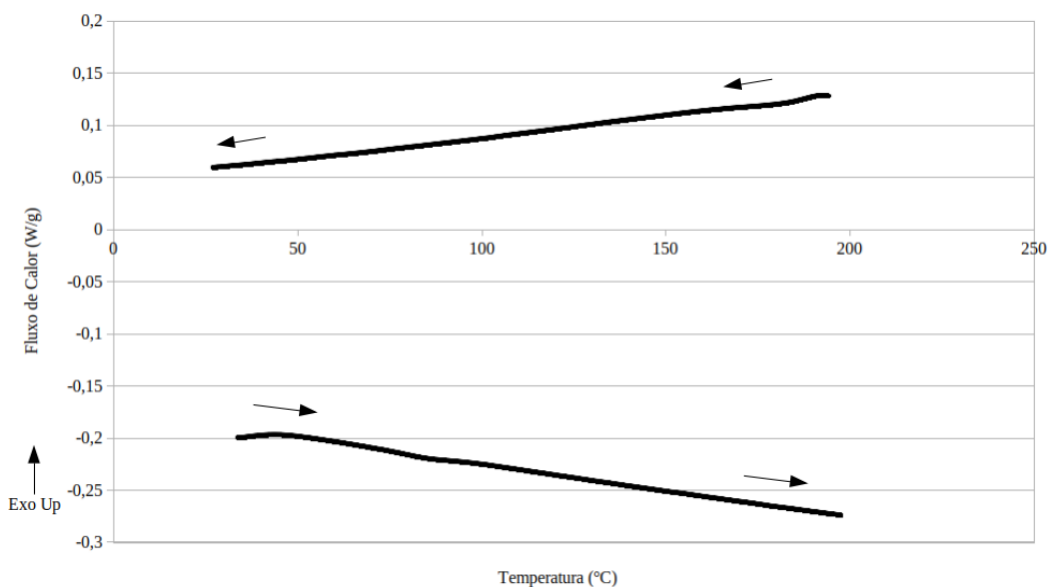


Figura 54: Curvas de resfriamento e segundo aquecimento obtidas via DSC do modificador de impacto utilizado na etapa 4.

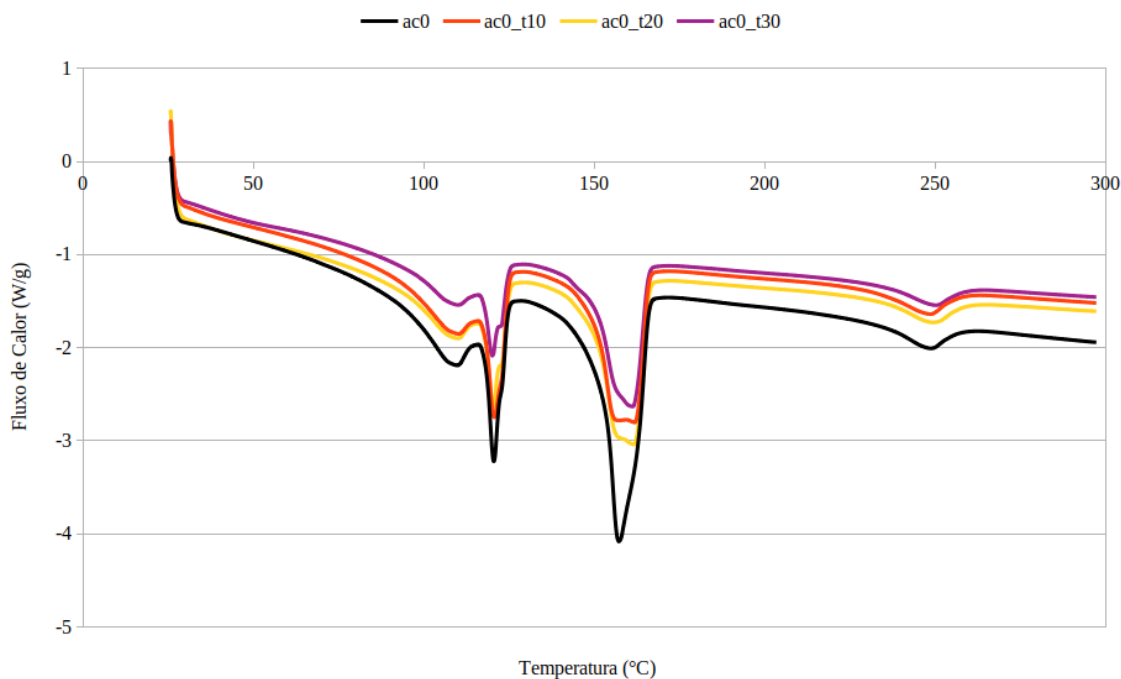


Figura 55: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.

Tabela 12: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto.

	ENTALPIAS (J/g)			
	PEs	PP	PET	
	$\Delta H_F^{2^\circ}$	$\Delta H_F^{2^\circ}$	ΔH_C	$\Delta H_F^{2^\circ}$
BP1	24,53	30,84	5,10	4,05
ac0_t10	25,69	26,87	5,24	4,49
ac0_t20	19,29	25,28	5,21	3,85
ac0_t30	15,93	22,27	4,01	3,57

* $\Delta H_F^{1^\circ}$ $\Delta H_F^{2^\circ}$ referem-se às entalpias de fusão do polímero obtida a partir da curva de primeiro e segundo aquecimento, respectivamente.

A Figura 56 apresenta a curva de DSC de resfriamento obtida para as amostras tenacificadas sem compatibilizantes. É possível observar a aproximação dos picos

exotérmicos referentes à cristalização do polipropileno e do polietileno, comportamento observado na etapa 3 do presente trabalho, associado à obtenção de uma maior compatibilidade entre as fases de PE e PP contidas nas amostras.

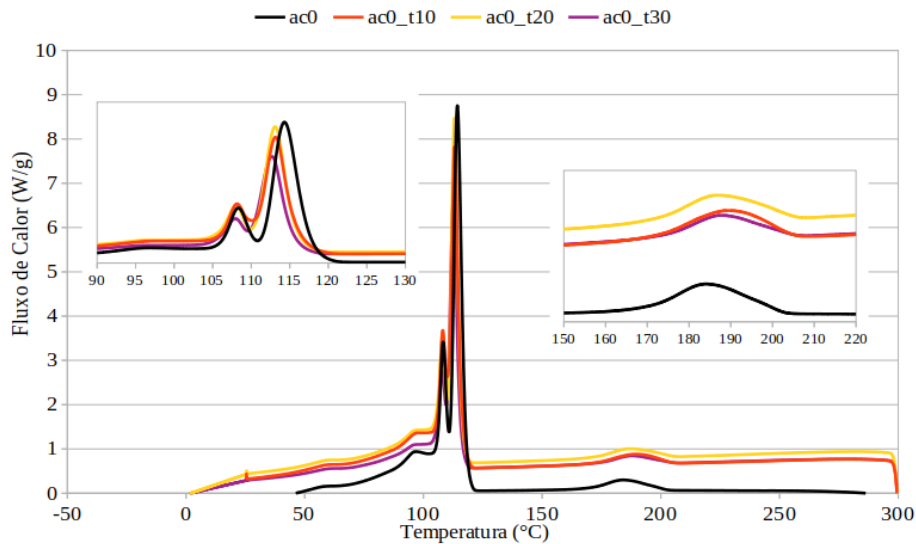


Figura 56: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.

A Figura 57 apresenta as curvas de DSC de segundo aquecimento obtidas para as amostras com 3/3% de compatibilizantes, na presença de tenacificante. Da mesma forma das amostras sem compatibilizantes, a adição de modificador de impacto reduziu as entalpias endotérmicas envolvidas na fusão dos polietilenos e do polipropileno, com conseqüente surgimento da distinção de picos de fusão do polipropileno. A entalpia referente à fusão dos polietilenos nas amostras com 3 % de cada compatibilizante (ac3) apresentou redução de 29,75 % com a adição de 30% de modificador de impacto (ac3_t30) variando de 33,28 J/g para 23,38 J/g, enquanto que para o polipropileno a redução foi de aproximadamente 37,98 %, de 35,60 J/g para 22,08 J/g. Os valores são apresentados na Tabela 13.

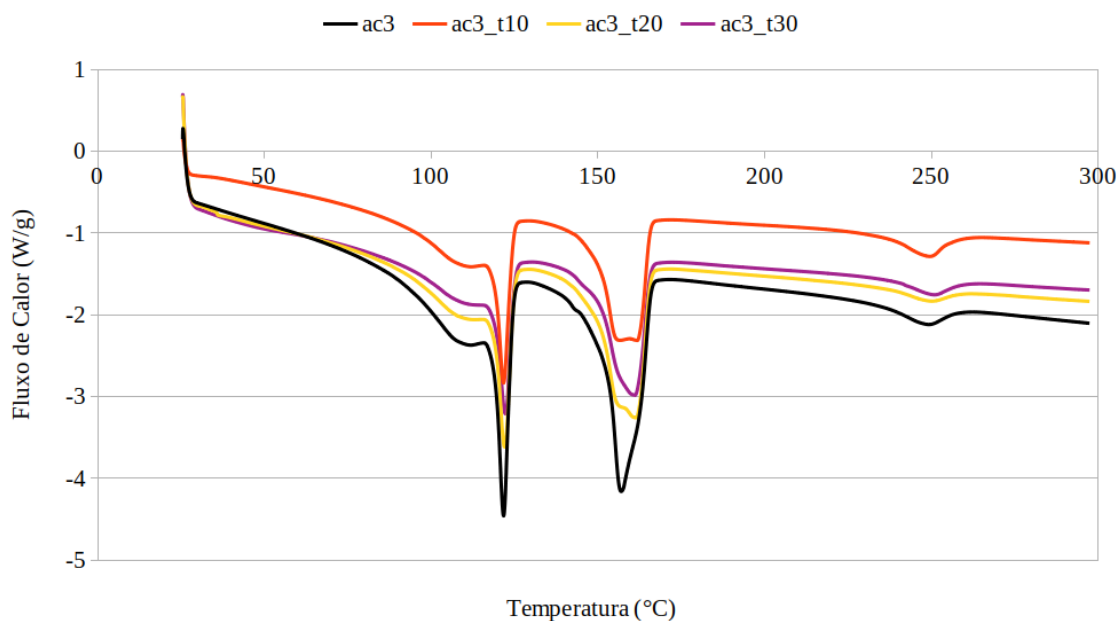


Figura 57: Curvas de segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras BP1 com 3/3% de compatibilizantes sem e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.

Tabela 13: Entalpias das amostras envolvidas nos eventos endotérmicos e exotérmicos identificados nas curvas de DSC das amostras BP1 com modificadores de impacto.

	ENTALPIAS (J/g)			
	PEs	PP	PET	
	$\Delta H_F^{2^\circ}$	$\Delta H_F^{2^\circ}$	ΔH_C	$\Delta H_F^{2^\circ}$
ac3	33,28	35,60	5,04	3,30
ac3_t10	24,96	26,40	5,89	5,02
ac3_t20	24,70	26,61	2,75	2,07
ac3_t30	23,38	22,08	3,21	2,56

* $\Delta H_F^{1^\circ}$ $\Delta H_F^{2^\circ}$ referem-se às entalpias de fusão do polímero obtida a partir da curva de primeiro e segundo aquecimento, respectivamente.

A Figura 58 apresenta as curvas de DSC de resfriamento obtidas para as amostras com 3/3% de compatibilizantes, na presença de tenacificante. É possível observar a aproximação dos picos exotérmicos referentes à cristalização dos polietilenos e do polipropileno, sendo esses não distinguíveis na amostra com 3/3% de

compatibilizante e 30% de tenacificante, apresentando um único pico. Conforme já mencionado, esse fenômeno é atribuído a uma maior compatibilização entre os polímeros. Neste caso, o efeito em conjunto dos compatibilizantes e do tenacificante pode ter contribuído para aumento de compatibilidade entre ambos.

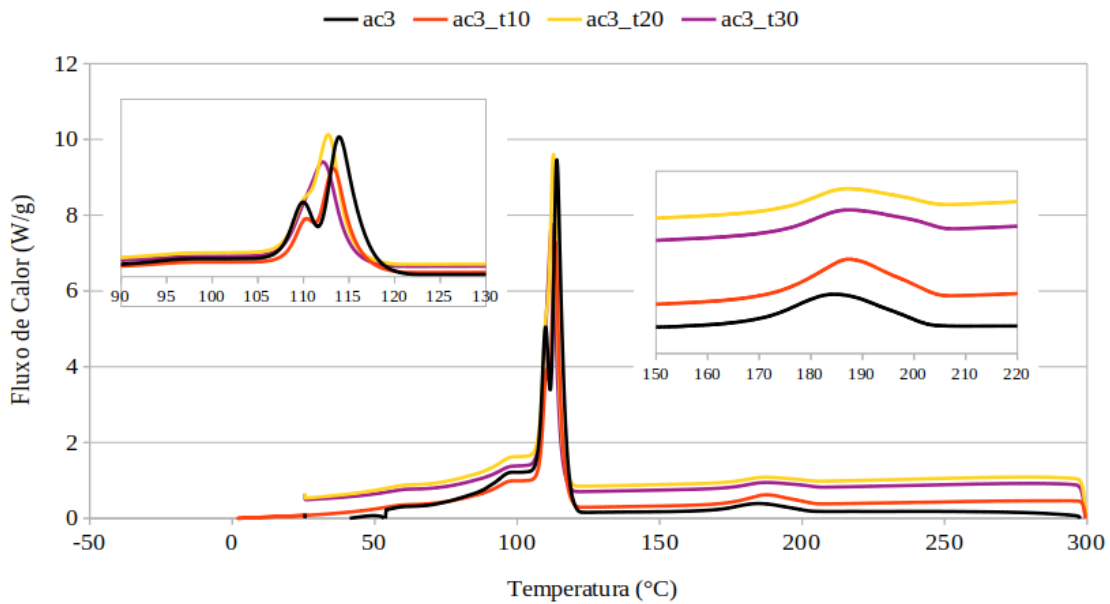


Figura 58: Curvas de resfriamento obtidas por DSC das amostras BP1 com 3/3% de compatibilizantes sem e com adição de 10, 20 e 30% de tenacificante.

5.6.2 Propriedades mecânicas

A Figura 59 apresenta os valores de resistência ao impacto das amostras compatibilizadas e/ou com modificadores de impacto da etapa 4. As letras localizadas acima das colunas de resultados identificam os grupos homogêneos obtidos a partir do teste de diferença mínima de Fisher (LSD) realizado. É possível observar que a amostra com 30% de modificador de impacto e 3/3% de agente compatibilizante apresentou a maior resistência ao impacto, enquanto que o menor valor foi conferido pela amostra sem compatibilizante e sem modificador de impacto, ac0 (ou BP1). Dessa forma, é possível observar o aumento da resistência ao impacto tanto com a adição de maiores teores de agente compatibilizante quanto de modificador de impacto.

Quantitativamente, verificou-se um aumento de 172% com a adição de 30% de modificador de impacto sem a adição de agente compatibilizante, variando de 15,37 para 41,93 kJ/m². A incorporação de 3/3% de agente compatibilizante nestas amostras contribuiu com o acréscimo adicional de 21% neste valor, chegando a uma resistência ao impacto de 50,61 kJ/m².

Em relação à influência específica do modificador de impacto, a adição de 30% de modificador de impacto nas amostras com 3/3% de agente compatibilizante apresentou uma melhora significativa, aumentando em aproximadamente 140% a resistência ao impacto, variando de 21,11 para 50,61 kJ/m².

A adição de copolímeros de etileno-propileno (EPR) em blendas de PP-PE para melhorar suas propriedades mecânicas tem sido extensivamente estudada (D'ORAZIO et al., 1993; LI et al., 2019; TANG et al., 2011; TSOU et al., 2008). Em estudo realizado com blendas moldadas por compressão de PP/EPR, foi observado que EPRs com mais de 84% de propileno são miscíveis no PP. Neste caso, as sequências cristalizáveis de propileno do copolímero se incorporam às regiões cristalizáveis do PP da matriz, enquanto que a outra fração do EPR se insere na região amorfa do polímero. Esta miscibilidade permite uma maior compatibilização do modificador de impacto com a matriz, característica fundamental para a melhora na resistência ao impacto com a adição de tenacificantes (NITTA et al., 2005). Conforme apresentado anteriormente nas curvas de DSC (Figura 58), a adição do EPR nas amostras já compatibilizadas com 3/3% de poliolefinas grafitizadas da etapa 3, apresentou como efeito a sobreposição da cristalização do PELBD e PP, o que pode ser colocado como consequência da miscibilidade conferida na blenda, visto que o EPR utilizado no presente trabalho é composto por 85% propileno e 15% etileno, segundo fornecedores. Zhang et al. (2010) averiguaram a compatibilidade entre blendas preparadas em solução de PP com EPR e atribuíram uma boa compatibilidade entre os componentes devido a co-cristalização entre as cadeias de polipropileno matriz com os segmentos de propileno do copolímero em bloco de etileno-propileno. Desta forma, além do efeito tenacificante atribuída à característica elastomérica do copolímero em questão, devido à composição do mesmo, a sua adição contribui com a compatibilização do polietileno e polipropileno, visto que estes são, à princípio, imiscíveis, conforme reportado anteriormente.

Segundo observado por Moore (1996) apud Elias (2011), copolímeros EPR em PP tendem a aumentar a energia absorvida durante a falha, porém com conseqüente decréscimo acentuado na rigidez e resistência à tração do material. Segundo os autores, o modo de falha ocorre por cavitação e formação de vazios dentro das partículas modificadoras. Kim et al. (1996) também observaram este mecanismo como causa do efeito tenacificante em blendas de PP com EPR.

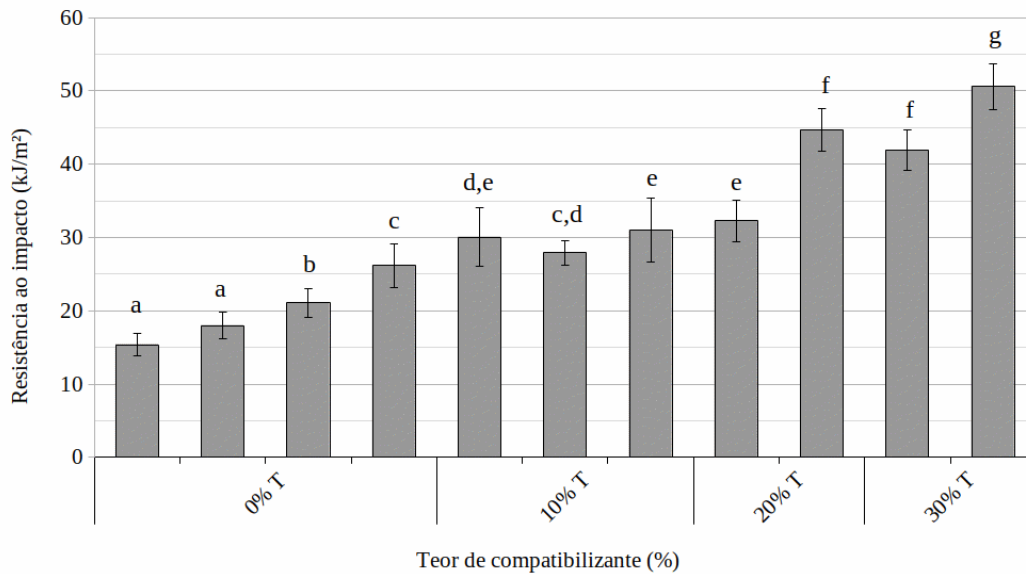


Figura 59: Resistência ao impacto das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

As Figuras 60, 61 e 62 apresentam os resultados de módulo de elasticidade, tensão máxima e extensão na tensão máxima obtidas através de ensaios de tração, respectivamente, das amostras compatibilizadas e/ou com modificadores de impacto. Como já observado anteriormente na etapa 3, a adição de compatibilizante aumentou o módulo de elasticidade e a tensão máxima das amostras. No entanto, a posterior adição de modificador de impacto na etapa 4 tendeu a reduzir estes valores. Essa redução apresentou-se com proporções muito próximas em relação às amostras sem e com compatibilizantes. Assim, pode-se observar que os maiores valores de módulo de elasticidade e tensão máxima foram obtidos para as amostras com 3/3% de compatibilizante sem modificador de impacto (amostra ac3). Esta amostra também apresentou o menor valor de extensão na tensão máxima.

Uma influência maior do modificador de impacto foi observada para teores maiores de 20%, com redução de aproximadamente 40% e 20% no módulo de elasticidade e na tensão máxima, respectivamente, variando-se de 20 a 30% de tenacificante, tanto para as amostras sem compatibilizantes quanto com 3/3% de agente compatibilizante. A influência nesses valores com a variação de 10 para 20% de modificador de impacto se mostrou significativamente menor. Portanto, pode-se dizer que a adição de modificador de impacto conferiu uma redução do módulo de elasticidade em ensaios de tração das amostras. Para as amostras sem compatibilizantes e com 3/3% essa redução chegou a aproximadamente 60% com 30% de modificador de impacto, em relação às amostras sem a adição dos mesmos.

A extensão na tensão máxima de tração das amostras aumentou significativamente com a incorporação de modificadores de impacto. O aumento com a adição de 30% de modificador chegou a aproximadamente 110% do valor sem a adição destes agentes, tanto para as amostras sem quanto com 3/3% de compatibilizante.

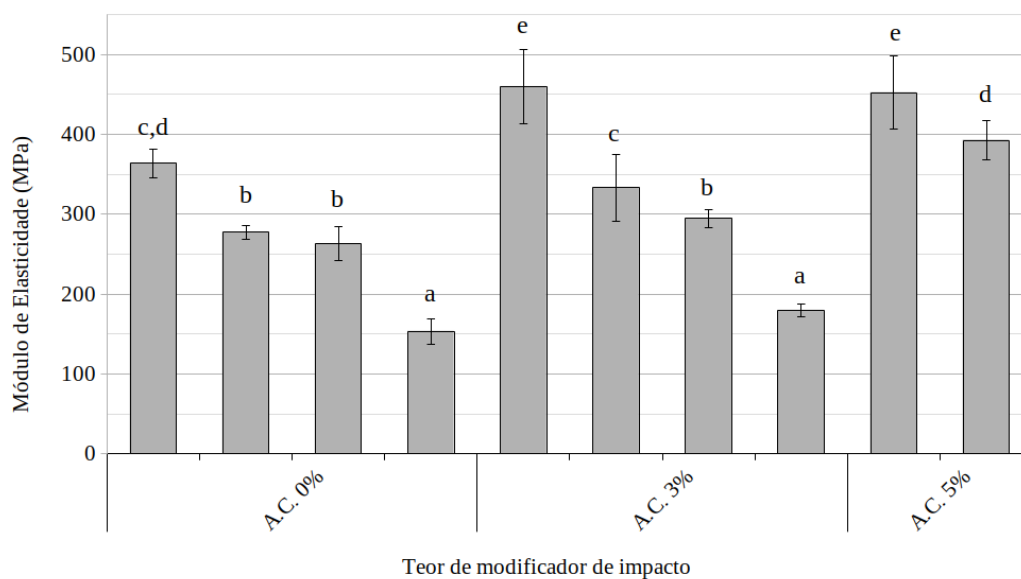


Figura 60: Módulo de elasticidade de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

Conforme já mencionado, os elastômeros termoplásticos como EPRs são materiais com regiões amorfas, responsáveis pela característica elastomérica do mesmo, e regiões cristalinas, as quais funcionam como pontos de ancoragem equivalentes às

ligações cruzadas em elastômeros termofixos. A partir das curvas de DSC apresentadas na etapa 4 (Figura 54), o modificador de impacto utilizado no presente trabalho apresenta características de material amorfo, o que pode ser responsável tanto pelo significativo aumento na resistência ao impacto do material quanto na redução da rigidez e acréscimo da deformação na tensão máxima. Em estudo de PET reciclado com EPDM com e sem adição de PE-gAM como compatibilizantes, observou-se o aumento da deformação sob tração, bem como leve diminuição no módulo de elasticidade do mesmo com o aumento do teor do copolímero, sendo atribuído este comportamento à redução da cristalinidade do material a partir destas modificações (BOLBA; SANTANA, 2018). Além disso, por tratar-se de um copolímero amorfo (Fig. 54), o aumento do teor de modificador de impacto aumenta diretamente na fração amorfa do material, desenvolvendo uma maior resistência de impacto e deformação sob tensão e menor rigidez e resistência (BAXI; PATHAK; PESHWE, 2011; MEHRABI MAZIDI; RAZAVI AGHJEH, 2015).

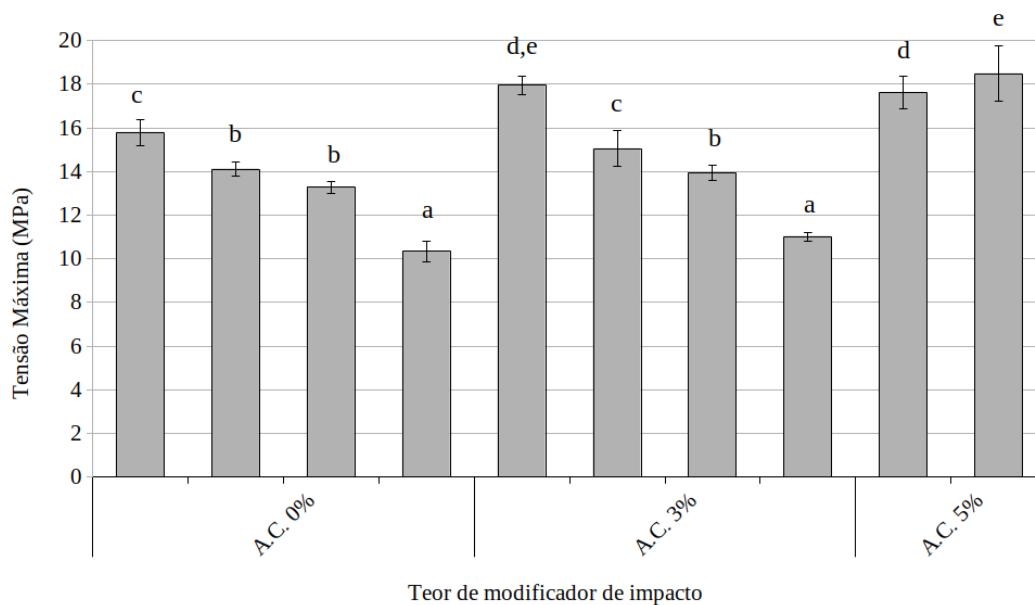


Figura 61: Tensão máxima de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

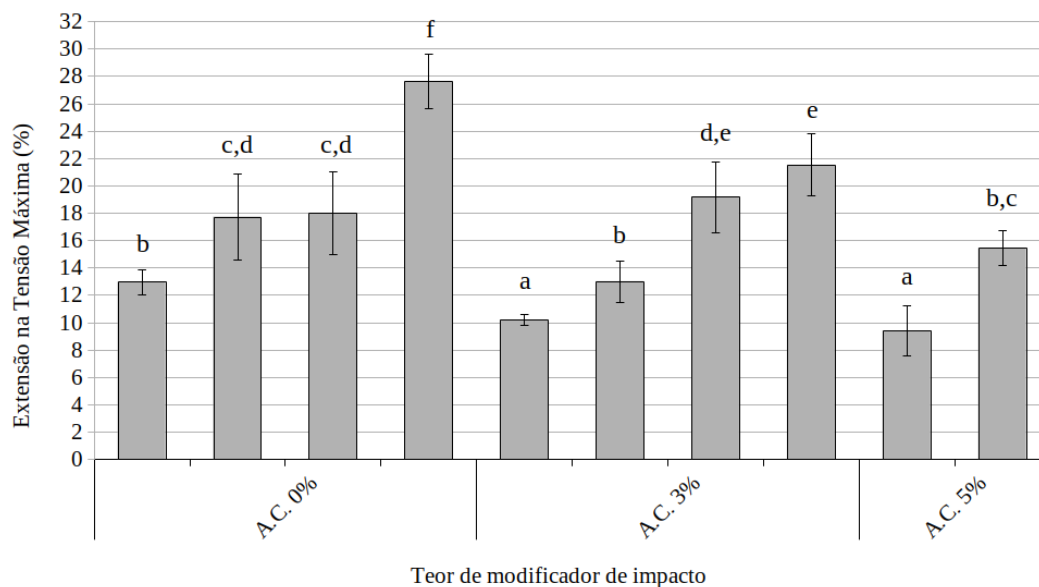


Figura 62: Extensão na Tensão Máxima de tração das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

As Figuras 63, 64 e 65 apresentam os resultados de módulo de elasticidade, tensão máxima e extensão na tensão máxima obtidas através de ensaios de flexão, respectivamente, das amostras compatibilizadas e/ou com modificadores de impacto.

Da mesma forma que sob solitação de tração, o módulo de elasticidade obtido através de ensaio de flexão foi reduzido com a incorporação de modificador de impacto, apresentando uma variação de aproximadamente 20% nas amostras sem compatibilizantes, e 25% nas amostras com 3/3% de compatibilizantes. Já a tensão máxima de flexão não apresentou variação significativa entre as amostras com 20 e 30% de modificador de impacto sem compatibilizante, mas teve seu valor reduzido em aproximadamente 17% nas amostras contendo 3/3% de compatibilizante. Em relação à extensão na tensão máxima de flexão, as amostras sem compatibilizantes apresentaram um acréscimo na deformação na tensão máxima de aproximadamente 21% com a variação de 20 a 30% de modificador de impacto. No entanto, a incorporação de 3/3% de compatibilizante nessas amostras não resultou em uma variação significativa nessa variação de teores de modificador de impacto.

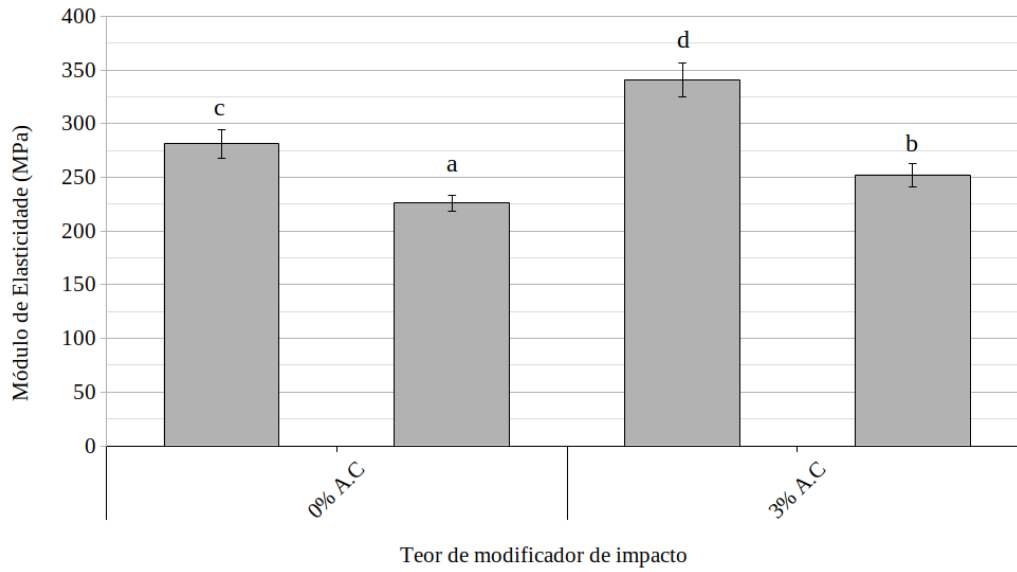


Figura 63: Módulo de elasticidade na flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

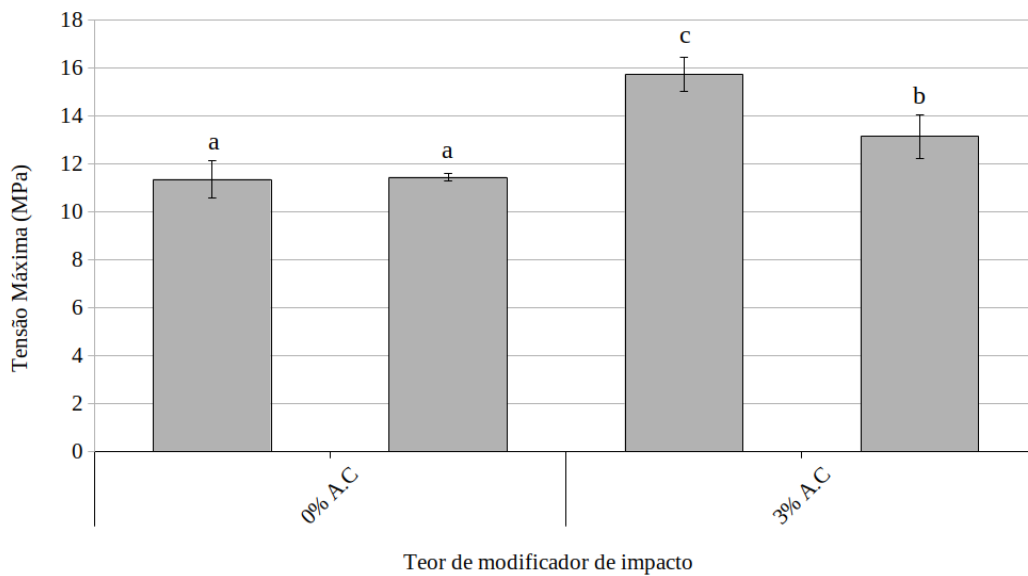


Figura 64: Tensão máxima de flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

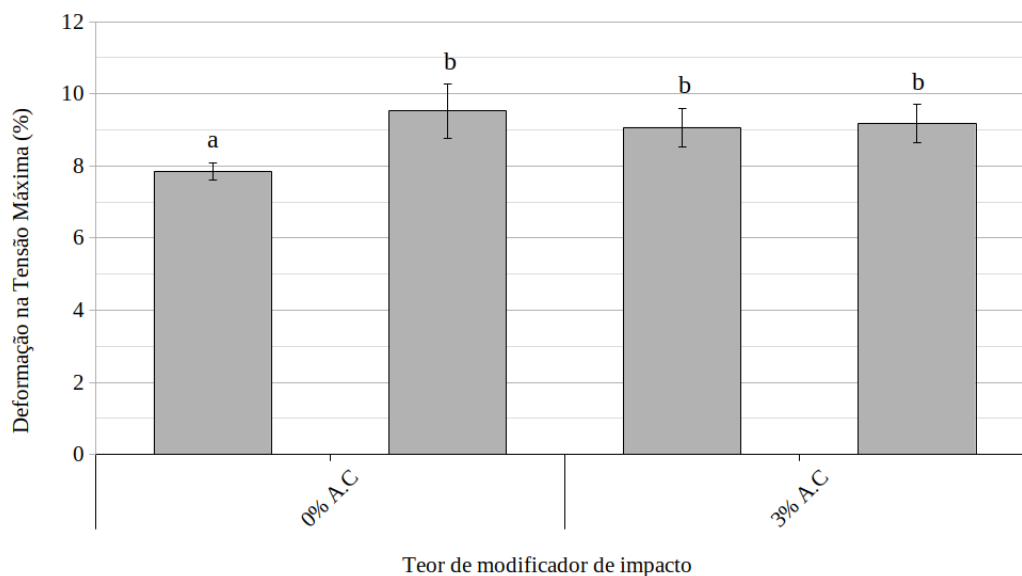


Figura 65: Extensão na Tensão Máxima de flexão das amostras sem e com adição de agentes compatibilizantes e/ou modificadores de impacto, referentes à etapa 4 do presente trabalho.

Dessa forma, os maiores valores de módulo de elasticidade e tensão máxima na flexão foram obtidos para as amostras com 3/3% de compatibilizante e 20% de modificador de impacto (ac3_t20), ou seja, menor e maior teor de modificador de impacto e compatibilizante, respectivamente. Isto está em concordância com o fato de que este agente apresenta características elastoméricas, tendendo a diminuir o valor do módulo de elasticidade, enquanto que o compatibilizante tende a aumentar a partir da obtenção de melhor adesão entre as fases da blenda, melhorando a transferência de energia, e assim, aumentando o módulo e a tensão máxima. Seguindo esta linha, as amostras com maior quantidade de modificador de impacto e menor teor de compatibilizante (ac0_t30) apresentaram maior deformação na tensão máxima de flexão.

5.6.3 Análise morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 66 apresenta uma imagem de MEV do aditivo absorvedor de UV. Devido à semelhança entre os mesmos, e por serem observadas apenas nas amostras onde estes foram incorporados, atribuiu-se estas estruturas ao aditivo estabilizante.

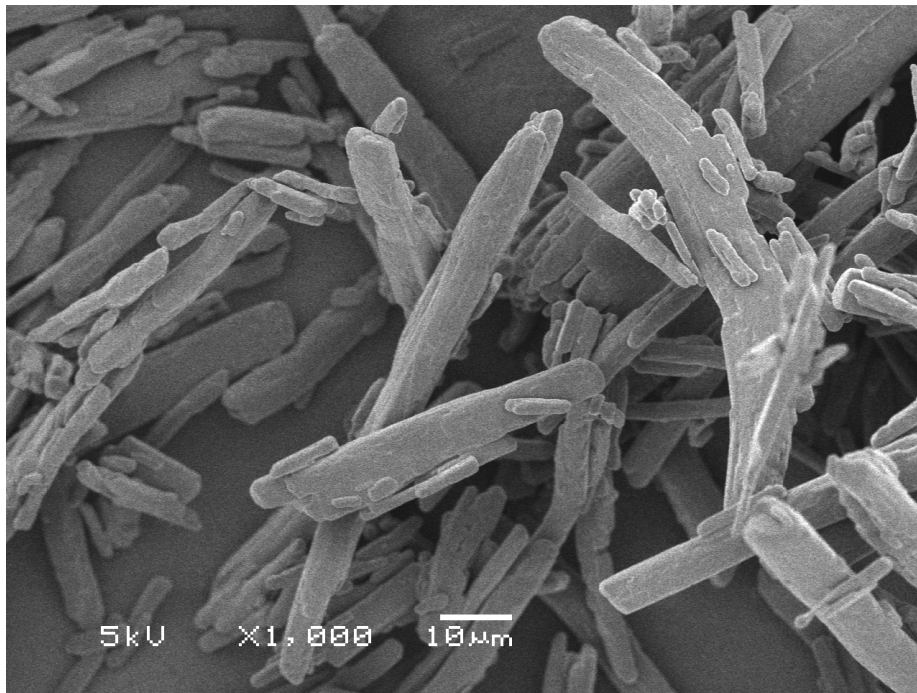


Figura 66: Imagem de MEV do absorvedor de UV utilizado no presente trabalho.

A Figura 67 apresenta as imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das amostras sem e com adição de modificadores de impacto nos teores de 10, 20 e 30%. É possível observar a presença de fases mais alongadas, bem como uma maior homogeneidade da blenda com a adição do modificador de impacto nos teores estudados. Esse alongamento possivelmente está relacionado à característica elastomérica do modificador de impacto, o qual apresentou o efeito de aumentar a extensão na tensão máxima de tração e flexão. Os vazios apresentados na Figura 67d, referente à amostra com maior teor de modificador de impacto, são significativamente maiores se comparados com os vazios da amostra sem ou com 10% de modificador de impacto. Este acréscimo, em conjunto com o formato em elipse do mesmo é característico de falhas por cavitação e formação de vazios dentro das partículas modificadoras, reportado anteriormente como mecanismo desenvolvido por copolímeros EPR em PP (MOORE, 1996 apud (ELIAS, 2011)). Este mecanismo e formato de vazios em blendas de PP com EPR também foram apresentadas por Kim et al. (1996) e Pereira (2019).

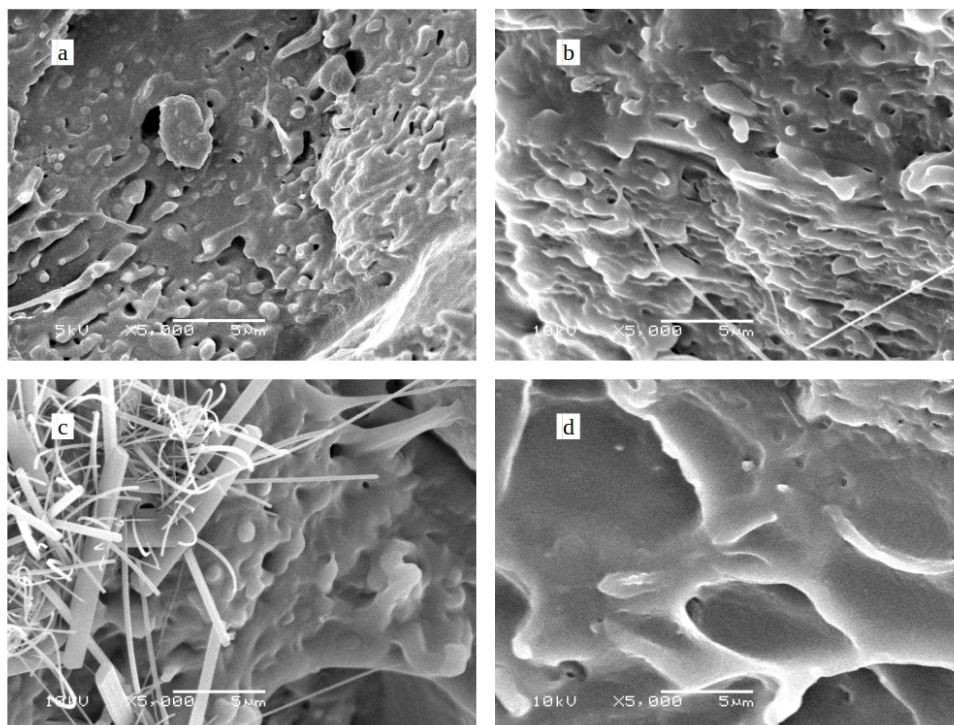


Figura 67: Imagens obtidas por MEV da amostra a) Branco, e com modificadores de impacto nos teores de b) 10%, amostra ac0_t10, c) 20%, amostra ac0_t20, e d) 30%, amostra ac0_t30.

Li et al. (2019) observaram o efeito da transição de uma fratura frágil apresentada pelo polipropileno isotático para fratura dúctil com a incorporação do modificador de impacto EPR de mesma composição que o utilizado no presente trabalho, nos teores de 10, 20 e 30%. Os autores atribuíram a mudança na morfologia da fratura à boa compatibilização que ocorre a partir da inserção de sequências de propileno do EPR nas lamelas cristalinas do PP, reduzindo concentrações de tensões nas interfaces, enquanto que a outra fração do copolímero atua aumentando a mobilidade da cadeia, devido à sua característica elastomérica de material amorfo.

A Figura 68 apresenta as imagens de MEV obtidas para as amostras na presença de 3/3 %m de compatibilizante, com a incorporação de modificadores de impacto. Conforme anteriormente mencionado na etapa 3 deste estudo, o compatibilizante resultou em uma superfície mais homogênea, tornando as fases da blenda menos distinguíveis entre si. Com a adição do tenacificante, é possível identificar regiões com a formação de vazios alongados entre fases, assinaladas pelas elipses em vermelho, evidenciando, mais uma vez, a ocorrência de fratura por cavitação e formação de

vazios. No entanto, estas regiões são encontradas tanto entre as fases da blenda, como na imagem “b” da Figura 68, quanto entre as fases de filmes não fundidos, e, portanto, compostos por PET e/ou PET metalizado com alumínio (concentrador de tensões), apresentado nas imagens “c” e “d” da Figura 68, indicando uma possível melhor adesão entre os mesmos. Além disso, é notável a deformação plástica da superfície de fratura dessas amostras, como mostrado na amostra com 20% de modificador de impacto (imagem “b”, Figura 68). As setas em amarelo identificam as estruturas aciculares referentes aos aditivos estabilizantes adicionados, conforme mencionado anteriormente.

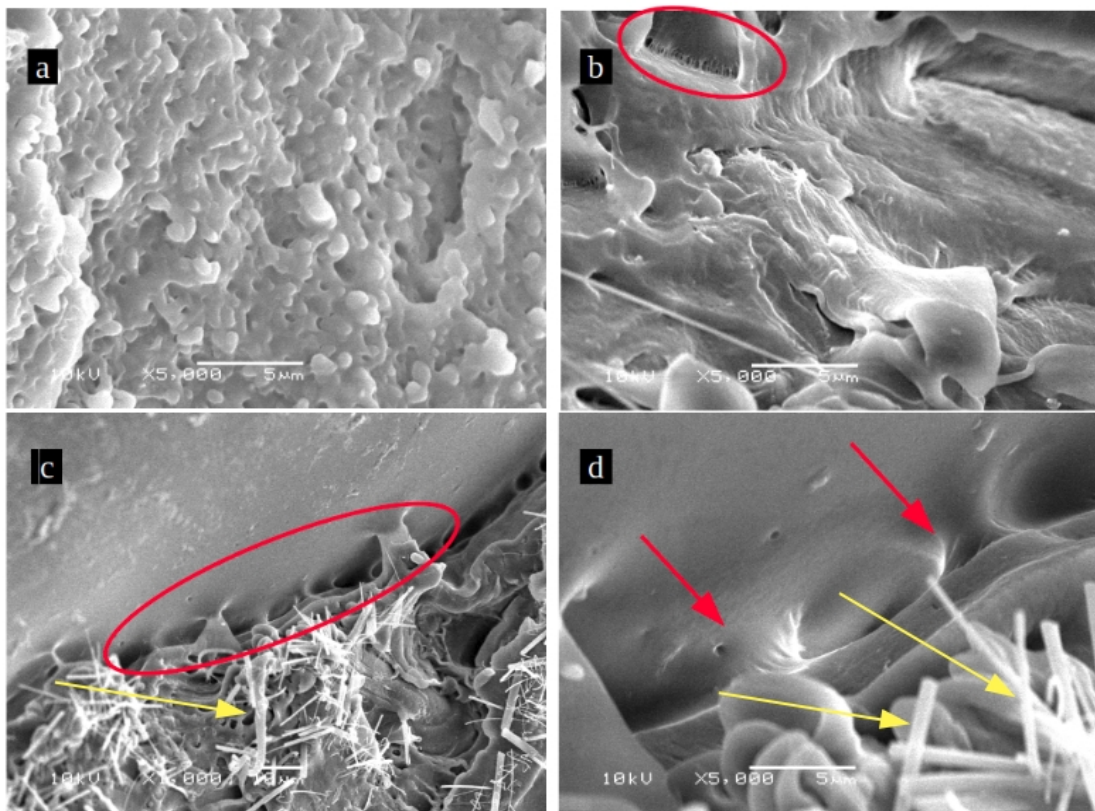


Figura 68: Imagens de MEV obtidas das amostras com 3/3% de agente compatibilizante e a) 10% de modificador de impacto (ac3_t10) b) 20% (ac3_t20) e c) e d) 30% (ac3_t30), 1000 e 5000x respectivamente.

5.6.4 Índice de Fluidez

A Figura 69 apresenta os valores de índice de fluidez das amostras sem e com compatibilizadores e modificadores de impacto estudadas ao longo do presente trabalho. É possível observar que, independente do teor de agente compatibilizante, o aumento da

quantidade de modificador de impacto elevou a fluidez do material, sendo este aumento ainda mais significativo para as amostras com 30% de modificador de impacto.

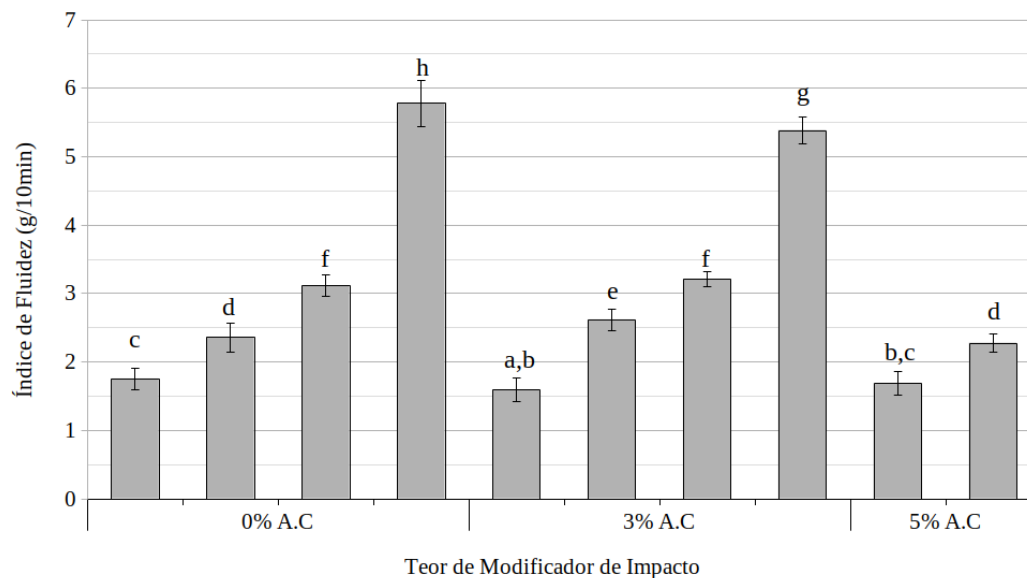


Figura 69: Índice de fluidez das amostras avaliadas.

Há duas possibilidades de interpretar o aumento do índice de fluidez obtidos: conforme mencionado anteriormente, o acréscimo destes valores é uma forma indireta de indicar a diminuição na viscosidade do material, a qual, por sua vez, está relacionada à compatibilidade das fases em uma blenda, sendo maior a compatibilidade quanto maior a viscosidade. Desta forma, os resultados de índice de fluidez obtidos podem indicar uma menor compatibilidade entre as fases da blenda do material reciclado estudado. Outra possível interpretação foi apresentada anteriormente na etapa 3 do presente trabalho, e está relacionada com a adição de agentes com índice de fluidez muito superiores ao material original da blenda, e conforme o teor destes é acrescido, a fluidez do material segue este aumento.

Os resultados obtidos das propriedades mecânicas com a incorporação dos modificadores de impacto, bem como as imagens de MEV e curva de DSC apresentadas em sessões anteriores, indicam que houve uma maior compatibilização entre as fases da blenda com a adição destes modificadores. Desta forma, é adequado inferir que o

aumento do índice de fluidez está associado ao aumento da quantidade de agentes com considerável maior fluidez do que os materiais presentes originalmente na blenda.

5.6.5 Ângulo de contato

A Figura 70 apresenta os resultados de ângulo de contato para as amostras sem e com a incorporação de modificadores de impacto e compatibilizantes. É possível observar que quanto maior a quantidade de tenacificante na amostra, maior o ângulo de contato formado com a superfície, e, portanto, maior a hidrofobicidade do material. Esta tendência é esperada, devido à natureza apolar do modificador de impacto, composta por propileno, em sua maioria, e cadeias de etileno, ambas as moléculas sem polaridade com baixa energia superficial. No entanto, conforme apresentado na etapa 3 do presente trabalho, a maior hidrofobicidade fornecida pela adição do tenacificante foi compensada com a presença de compatibilizantes na amostra. Isto ocorre porque, diferentemente do primeiro, as poliolefinas grafitizadas apresentam polaridade fornecida pelos grupos funcionais do anidrido maléico, o que aumenta a afinidade da superfície com outros compostos polares, como a água, diminuindo o ângulo da gota formada com a superfície, conforme já mencionado anteriormente.

De maneira geral, a hidrofobicidade do material aumentou com acréscimo do teor de modificador de impacto e redução de agente compatibilizante, sendo maior o efeito observado com a redução deste último do que com a adição do primeiro, ou seja, atingindo os maiores valores com as amostras sem compatibilizantes, não apresentando variação significativa entre as amostras com 10, 20 e 30% de tenacificante. Desta forma, pode-se observar que não é significativo o efeito da adição de maiores teores que 10% de modificador de impacto com o intuito de aumento de hidrofobicidade do material. Os maiores valores apresentados foram de aproximadamente 88° pelas amostras ac0_t20 e ac0_t30, enquanto que os menores foram em torno de 84° das amostras ac3 e ac5. A Figura 71 apresenta as imagens fotográficas das amostras da etapa 4 do presente trabalho utilizadas para obtenção dos ângulos de contato formados com a superfície.

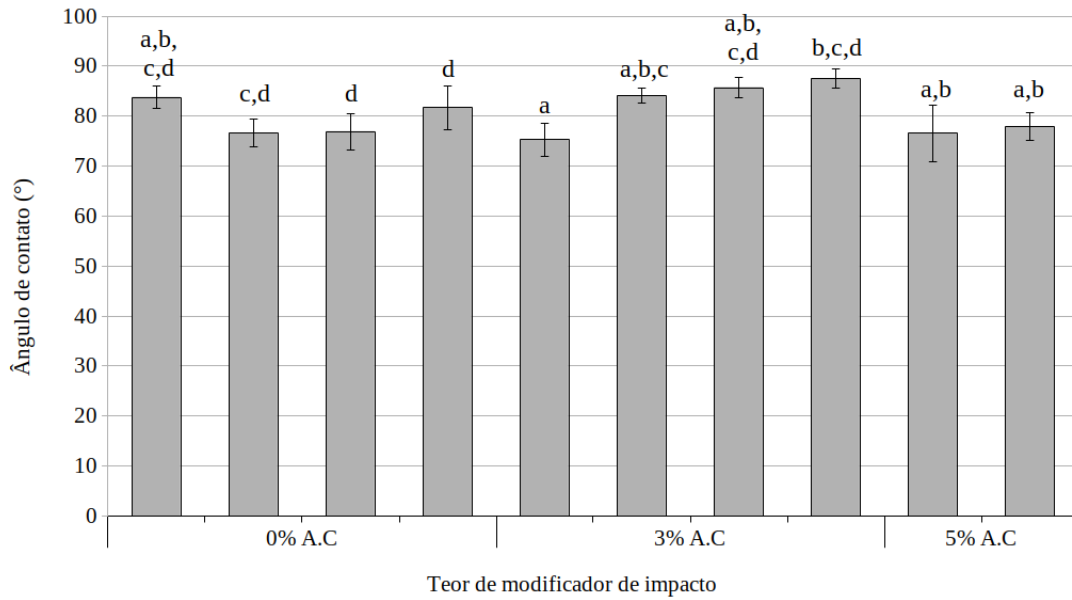


Figura 70: Valores médios do ângulo de contato das amostras da etapa 4.

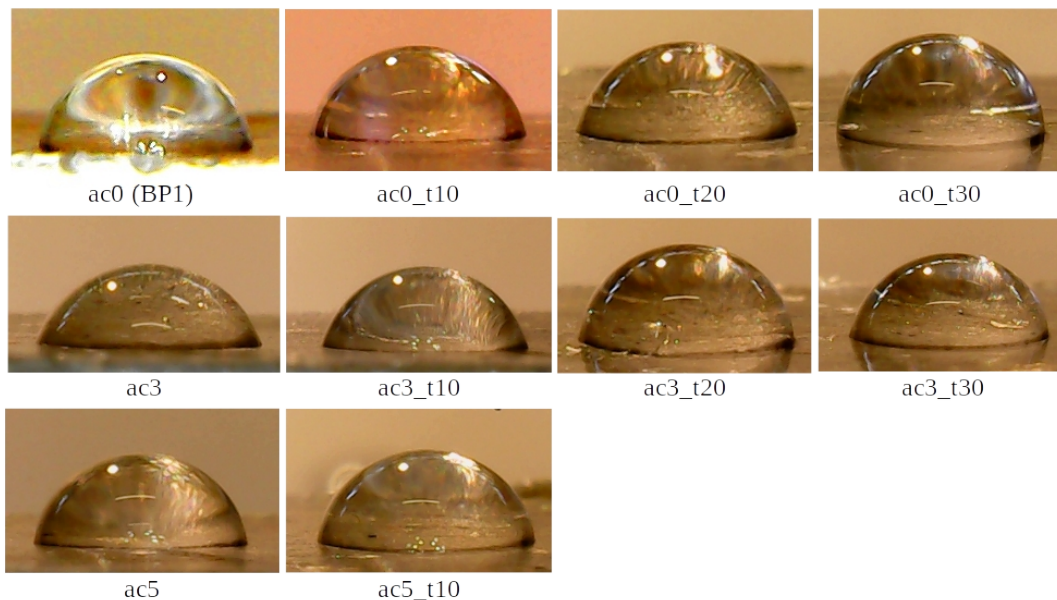


Figura 71: Fotografias das amostras sem e com compatibilizantes e modificadores de impacto da etapa 4 utilizadas para obtenção do ângulo de contato formado com a superfície.

5.6.6 Conclusão parcial etapa 4

A partir das análises térmicas observou-se uma redução significativa das entalpias endotérmicas referentes à fusão dos polietilenos e polipropileno, bem como a

sobreposição dos picos exotérmicos referentes às cristalizações do polietileno e do polipropileno nas amostras com 3/3 %m de compatibilizantes, com a adição de 20% ou mais de modificador de impacto. Estes efeitos foram atribuídos à compatibilização entre os polímeros com a adição do tenacificante, o qual apresenta características amorfas.

Assim como com a adição de compatibilizantes, a incorporação do tenacificante aumentou a resistência ao impacto das amostras, sendo ainda maior a contribuição do copolímero do que dos compatibilizantes grafitizados para melhora desta propriedade.

No entanto, o aumento da resistência ao impacto do material se apresentou acompanhada de uma redução acentuada na rigidez e tensão máxima do material, em especial nas tensões de tração. A deformação das amostras, por outro lado, aumentou com a incorporação destes agentes. Este comportamento é esperado quando ocorre a compatibilização do modificador de impacto na matriz, visto que o mesmo apresenta características elastoméricas, como baixa rigidez e resistência à tração, e alta tenacidade e alongamento.

Foram observadas modificações na morfologia das superfícies de fratura das amostras, apresentando deformação plástica acentuada para altos teores de modificador de impacto, com formação de vazios. Este mecanismo de fratura, evidenciada por outros autores em estudos de blendas de PP/EPR, é atribuído à obtenção de boa compatibilidade entre as fases. Segundo autores, esta ocorre a partir da inserção de sequências de propileno do EPR nas lamelas cristalizáveis do PP presente na matriz polimérica.

Os ensaios reológicos indicaram o aumento da fluidez do material com a adição de compatibilizantes e/ou modificadores de impacto. Estes agentes apresentam características intrínsecas de baixa viscosidade, e, dessa forma, a sua adição em altos teores colaboraram com a elevação da fluidez do material reciclado.

Devido à composição apolar do copolímero utilizado como modificador de propriedade, o aumento do teor do mesmo influenciou com o acréscimo do ângulo de contato da gota de água formada com a superfície, indicando um aumento na hidrofobicidade do material.

Portanto, nesta etapa, a amostra de composição com 3/3 %m de compatibilizantes e 20% ou mais de modificador de impacto foi o que apresentou melhor performance nas propriedades estudadas.

6 Conclusão

No presente trabalho, foi realizada a reciclagem de filmes flexíveis multicamadas pós-consumo urbano, obtidos a partir da fração de rejeito de uma cooperativa de reciclagem do município de Porto Alegre. Estes foram caracterizados, e estudou-se a influência da adição de aditivos estabilizantes, compatibilizantes e modificadores de impacto sobre as propriedades térmicas, físicas, reológicas, morfológicas e mecânicas do material reciclado. As principais conclusões são apresentadas a seguir:

1. Um tipo de resíduo pós-consumo que não apresentou valor comercial no mercado de reciclagem são os filmes flexíveis multicamadas;
2. A condição de limpeza ótima foi de concentração mássica de 0,1% de detergente neutro, por 3 minutos, à temperatura ambiente.
3. Na identificação da composição aproximada dos filmes multicamadas reciclados obtidos, verificou-se a presença majoritária de polímeros, sendo os principais: PP (em torno de 44,61%), PELBD e PEBD (em torno de 21,17%) e PET (em torno de 19,31%);
4. A adição de aditivos estabilizantes apresentou influência em ensaio de envelhecimento acelerado com exposição à radiação UV. Apesar de aumentar a estabilidade das amostras, observou-se a ocorrência de migração de absorvedor de UV quando presentes em grandes teores. Assim, para seguimento do trabalho, utilizou-se o teor intermediário deste aditivo (0,8% em massa);
5. A adição de agentes compatibilizantes promoveu uma melhor compatibilização entre os polímeros presentes no material, proporcionando uma morfologia mais homogênea e suave, e propriedades mecânicas melhoradas. O teor de 3/3 %m foi identificada como ideal para seguimento do trabalho devido ao maior custo-benefício desta composição;
6. A incorporação de um copolímero de propileno-etileno (EPR) como modificador de impacto apresentou mudanças significativas, sem e com a presença de compatibilizantes grafitizadas, nas propriedades do material reciclado, havendo um aumento na resistência ao impacto de 110% e 172% com 20 e 30% sem agentes compatibilizantes, respectivamente, e de 112% e 140% com 20 e 30% com 3/3 %m de compatibilizantes, respectivamente. Observou-se a compatibilização da matriz de PP e PE, tornando a superfície de fratura mais

homogênea e apresentando deformação plástica e formação de vazios. A esta modificação foi atribuída melhoras na resistência ao impacto, deformação, fluidez e hidrofobicidade do material, com conseqüente perda de rigidez e resistência à tração e à flexão. O teor de agente modificador de impacto de 20% foi considerado ideal para obtenção de balanço total de propriedades;

7. Portanto, a amostra com 3/3 %m de compatibilizantes e 20% ou mais de modificador de impacto foi o que apresentou melhor performance.

Finalmente, concluiu-se que foi possível realizar a reciclagem de filmes flexíveis metalizados e laminados pós-consumo na sua dimensão técnica. Posteriores estudos se fazem necessários, no entanto, para a identificação da possibilidade de inserção destes resíduos na cadeia de reciclagem, considerando-se os custos e benefícios globais desta realização.

ANEXO I

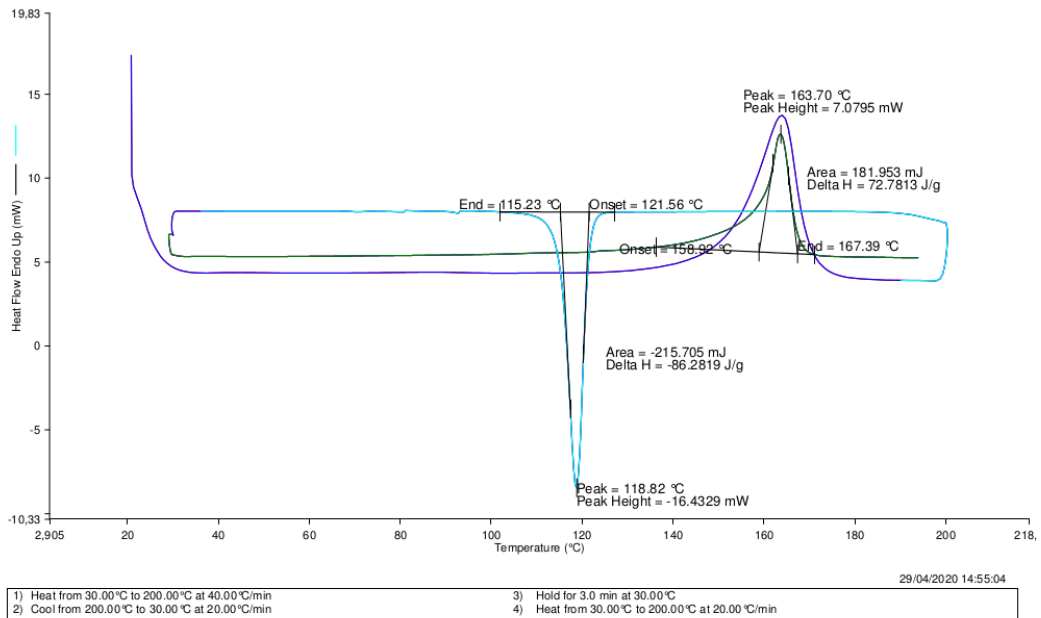


Figura 72: Curva de DSC utilizada como padrão de PP para cálculo da composição mássica do material reciclado.

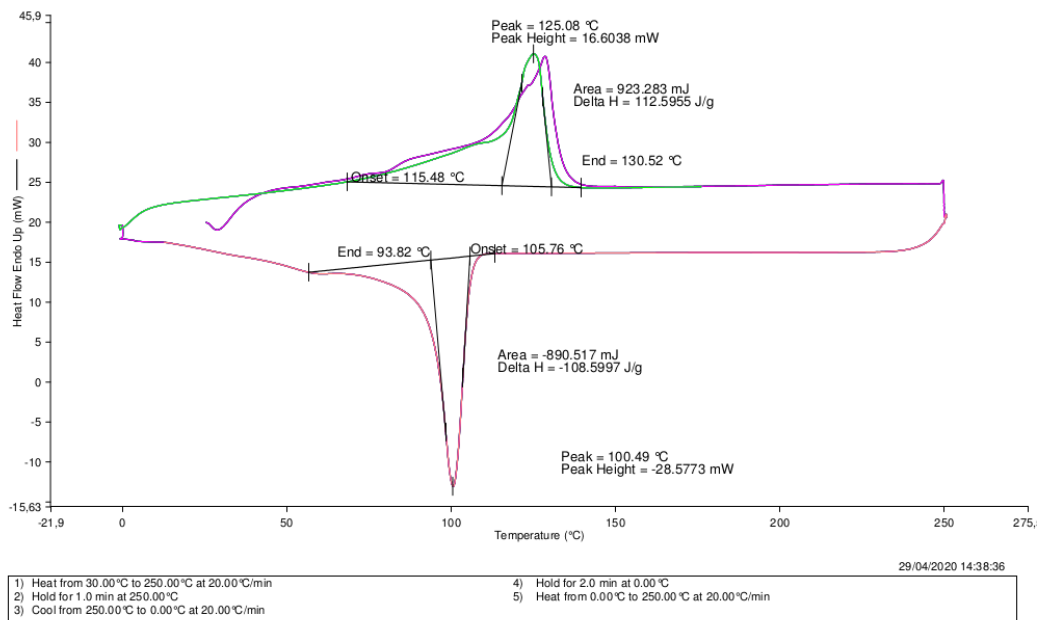


Figura 73: Curva de DSC utilizada como padrão de PELBD para cálculo da composição mássica do material reciclado.

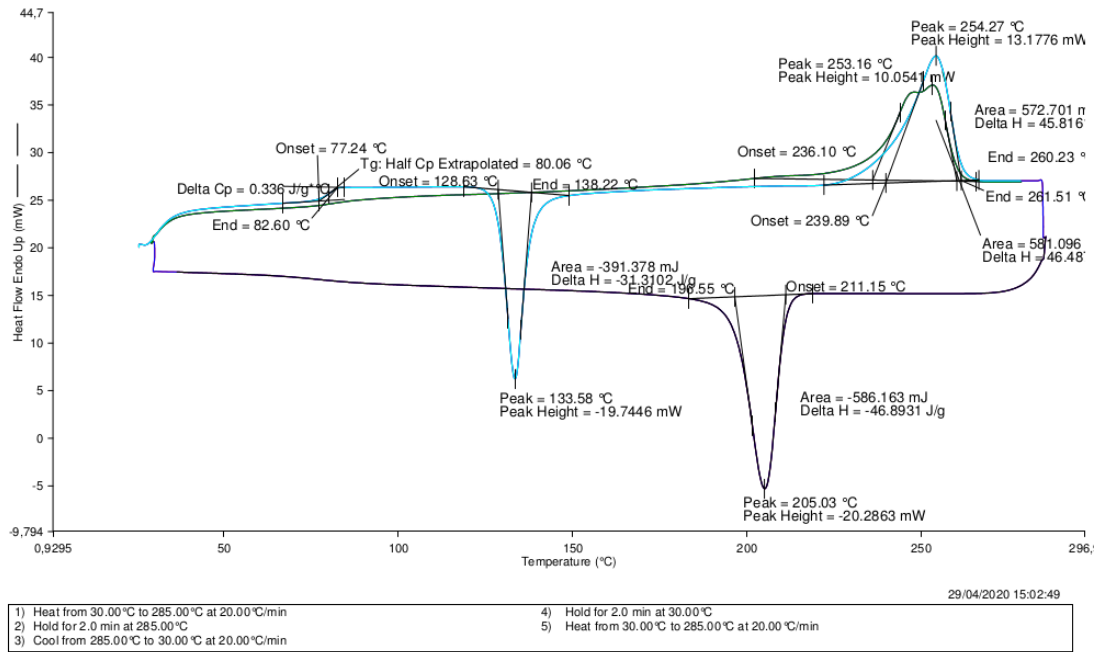


Figura 74: Curva de DSC utilizada como padrão de PET para cálculo da composição mássica do material reciclado.

REFERÊNCIAS

- ABDOLRASOUL, O.; MELDRUM, I. G. Characterization of Polyethylene Terephthalate and Functionalized Polypropylene Blends by Different Methods. **Iranian Polymer Journal**, v. 8, n. 3, 1999.
- ABDUL WAHAB, M. K.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Compatibilization Effects of PE-g-MA on Mechanical, Thermal and Swelling Properties of High Density Polyethylene/Natural Rubber/Thermoplastic Tapioca Starch Blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 3, p. 298–303, fev. 2012.
- ABIPET. **Décimo Censo de Reciclagem de PET no Brasil - 2015**, 2016. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 22 ago. 2019
- ABNT. Norma ABNT NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos - Classificação. . 2004.
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2008**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2009**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2010**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2011**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2012**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2013**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2014**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2015**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2016**. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2017**. [s.l: s.n.].
- AHMAD, I.; FERN, L. P. Effect of PE- *g* -MA-Compatibilizer on the Morphology and Mechanical Properties of 70/30 HDPE/ENR Blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 45, n. 6, p. 735–739, jul. 2006.
- AKBARI, M.; ZADHOUSH, A.; HAGHIGHAT, M. PET/PP blending by using PP-g-MA synthesized by solid phase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 6, p. 3986–3993, 15 jun. 2007.
- ALBUQUERQUE E SOUZA DE OLIVEIRA, A.; SANTANA, R. M. C.; DUARTE, L. DA C. **O DESIGN COMO FERRAMENTA DE TECNOLOGIA SOCIAL: EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS**. Porto Alegre: UFRGS, 2015.

ALMEIDA, J. R. et al. Efeito da idade sobre a qualidade de vida e saúde dos catadores de materiais recicláveis de uma associação em Governador Valadares, Minas Gerais, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 14, n. 6, p. 2169–2179, dez. 2009.

AL-ZAMIL COMPANY. **Propylene Sources Sheet in Propane-Propylene Based Industries in Saudi Arabia - Pre-feasibility study**. [s.l.] Al-Zamil & Brothers Company, 2004. v. 1

ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, ago. 2011.

AQUINO, I. F. DE; CASTILHO JR., A. B. DE; PIRES, T. S. D. L. A organização em rede dos catadores de materiais recicláveis na cadeia produtiva reversa de pós-consumo da região da grande Florianópolis: uma alternativa de agregação de valor. **Gestão & Produção**, v. 16, n. 1, p. 15–24, mar. 2009.

ARANTES, B. O.; BORGES, L. DE O. Catadores de materiais recicláveis: cadeia produtiva e precariedade. **Arquivos Brasileiros de Psicologia**, p. 19, 2013.

ARAÚJO, L. M. G.; MORALES, A. R. Compatibilization of recycled polypropylene and recycled poly (ethylene terephthalate) blends with SEBS-g-MA. **Polímeros**, v. 28, n. 1, p. 84–91, 15 mar. 2018.

AUMNATE, C. et al. **Recycling of PP/LDPE Blend: Miscibility, Thermal Properties, Rheological Behavior and Crystal Structure**. . In: SPE ANTEC. Indianapolis: 2016

BAHLOULI, N. et al. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. **Materials & Design**, v. 33, p. 451–458, jan. 2012.

BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; PRACELLA, M. Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene. **Polymer**, v. 27, n. 4, p. 537–543, abr. 1986.

BARTOLOME, L. et al. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. In: ACHILIAS, D. (Ed.). . **Material Recycling - Trends and Perspectives**. [s.l.] InTech, 2012.

BAXI, R. N.; PATHAK, S. U.; PESHWE, D. R. Impact modification of a PET–PBT blend using different impact modifiers. **Polymer Journal**, v. 43, n. 9, p. 801–808, set. 2011.

BECKER, M. R.; NETO, R. B. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD A. v. 12, p. 11, 2002.

BEHOLZ, L. G.; ARONSON, C. L.; ZAND, A. Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4604–4613, jun. 2005.

BOLBA, C. A.; SANTANA, R. M. C. **Tenacificação de PET reciclado com EPDM**. Mestrado Acadêmico—Brasil: UFRGS, 2018.

- BORTOLI, M. A. Catadores de materiais recicláveis: a construção de novos sujeitos políticos. **Revista Katálisis**, v. 12, n. 1, p. 105–114, jun. 2009.
- BOSI, A. DE P. A organização capitalista do trabalho “informal”: o caso dos catadores de recicláveis. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 23, n. 67, jun. 2008.
- BOVEA, M. D. et al. Environmental assessment of alternative municipal solid waste management strategies. A Spanish case study. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2383–2395, nov. 2010.
- BRANDRUP, J. Prerequisites for successful recycling of polymer waste. **Macromolecular Symposia**, v. 57, n. 1, p. 57–74, 1992.
- BRASIL. 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos. . 2010.
- BRASIL. **Acordo Setorial para Implantação do Sistema de Logística Reversa de Embalagens em Geral**, nov. 2015. Disponível em: <<http://sinir.gov.br/index.php/component/content/article/2-uncategorised/122-acordo-setorial-de-embalagens-em-geral>>
- BRAUN, D. et al. Peroxy-initiated chain degradation, crosslinking, and grafting in PP-PE blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 12, p. 2019–2028, 20 jun. 1998.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CANEVAROLO, S. ICENTEV. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. [s.l.] Artliber, 2004.
- CAROLINE CABRAL DA FONSECA, E. et al. Logistics improvements in a cooperative of recyclable waste collectors in Belém-PA: A proposal based on NSW. **Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas**, v. 12, n. 1, p. 01–20, 1 mar. 2017.
- CEMPRE. **Review 2011**, 2011.
- CEMPRE. **Review 2013**. [s.l.: s.n.].
- CEMPRE. **Ciclosoft 2018**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclosoft/id/9>>. Acesso em: 2 jul. 2019.
- CEMPRE; LENUM AMBIENTAL. **Relatório Técnico Acordo Setorial de Embalagens em Geral - Final Fase 1**. [s.l.: s.n.].
- CETEA, C. DE TECNOLOGIA EM E. **Simbologia de reciclagem para laminados de BOPP Interessado: Vitopel do Brasil Ltda**. Campinas, SP: CETEA, jan. 2009.
- CHATZIARAS, N.; PSOMOPOULOS, C.; THEMELIS, N. **Use of alternative fuels in cement industry**. . In: PROCEEDINGS OF THE 12TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROTECTION AND RESTORATION OF THE ENVIRONMENT. 2014

- CHIU, F.-C.; YEN, H.-Z.; LEE, C.-E. Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. **Polymer Testing**, v. 29, n. 3, p. 397–406, maio 2010.
- CHIU, H.-T.; HSIAO, Y.-K. Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Blends with Maleic Anhydride Grafted Polyethylene-Octene Elastomer. **Journal of Polymer Research**, v. 13, n. 2, p. 153–160, abr. 2006.
- CHUNG, S. S.; LO, C. W. H. Local waste management constraints and waste administrators in China. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 272–281, jan. 2008.
- COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 128–134, 1 fev. 2013.
- 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.
- CROCHEMORE, G. B.; DE SOUZA, E. A. M.; MASSURA, A. C. **Processo para reciclagem de embalagens flexíveis multicamadas laminadas**, 17 jan. 2006.
- CULTER, J. D. **Improving barrier through orientation in processing**. Em: **FILLAYSON, K.M. Plastic film technology: high barrier plastic films for packaging**. Londres: Technomic, 1989. v. 1
- DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [s.l.] Chemkeys, 2008.
- DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos as novas prioridades. **Revista de Administração de Empresas**, v. 35, n. 3, p. 88–93, jun. 1995.
- DEMAJOROVIC, J. et al. Integrando empresas e cooperativas de catadores em fluxos reversos de resíduos sólidos pós-consumo: o caso Vira-Lata. **Cadernos EBAPE.BR**, v. 12, n. spe, p. 513–532, ago. 2014.
- DEMAJOROVIC, J.; LIMA, M. **Cadeia de reciclagem: um olhar para os catadores**. São Paulo, Brasil: Editora Senac São Paulo, 2013.
- DIAZ, L. F. et al. **Solid waste management**. Paris: United Nations Environment Programme, 2005.
- DIKOBÉ, D. G.; LUYT, A. S. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 11, p. 729–741, 2010.
- DOAK, H. M. **Ethylene Polymers**. Em: **Mark, H.M; Bikales, N.M.; Overberg, C.G.; Menges, G. - “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”**. NY: John-Wiley & Sons, 1986. v. 6
- D’ORAZIO, L. et al. Melt rheology, phase structure and impact properties of injection-moulded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer (iPP/EPR)

blends: influence of molecular structure of EPR copolymers. **Polymer**, v. 34, n. 17, p. 3671–3681, set. 1993.

ELIAS, M. B. **Desempenho de filmes soprados multicamada de blendas de polipropileno e copolímeros de etileno**. Tese de Doutorado—São Carlos: UFSCar, 2011.

EZEAH, C.; ROBERTS, C. L. Analysis of barriers and success factors affecting the adoption of sustainable management of municipal solid waste in Nigeria. **Journal of Environmental Management**, v. 103, p. 9–14, jul. 2012.

FANTINEL, L. A. et al. **Efeito de um aditivo antioxidante em diferentes concentrações na reciclabilidade do polipropileno**. . In: XXVI ENCONTRO DE JOVENS PESQUISADORES VIII MOSTRA ACADÊMICA DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA. 2018

FERREIRA, R. L. R. **Blendas ternárias poliolefínicas em filmes para embalagens de pet food com propriedades de barreira**. Doutorado—Porto Alegre, Brasil: UFRGS, 2016.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. DE A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2002.

FORMIGONI, A. **Reciclagem de PET no Brasil**. Mestrado Acadêmico—[s.l.] Universidade Paulista, 2006.

GAO, H. et al. Rheological and mechanical properties of wood fiber-PP/PE blend composites. **Journal of Forestry Research**, v. 19, n. 4, p. 315–318, dez. 2008.

GAO, H. et al. Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood–plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 1, p. 150–157, jan. 2012.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, jul. 2017.

GUITIÁN, R. **Plástico Moderno**, p. 45, ago. 1995.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801–2812, dez. 2013.

HANAMOTO, L. S. **Estudo da cinética de cristalização de polietileno linear de baixa densidade: influência da microestrutura**. Mestrado Acadêmico—Campinas, SP: UNICAMP, 2000.

HEMMATI, M.; NAZOKDAST, H.; SHARIAT PANAH, H. Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 5, p. 1129–1137, 31 out. 2001.

HERNANDÉZ, M. et al. Impact Behaviour of Polypropylene/Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer Blends. **Acta Microscopica**, v. 17, n. 1, p. 66–71, 2008.

- HOBBS, S.; DEKKERS, M.; WATKINS, V. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, n. 9, p. 1598–1602, set. 1988.
- IBGE. **Censo 2010**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/porto-alegre/panorama>>.
- IBGE. **Censo 2017**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/porto-alegre/panorama>>.
- IBGE. **Censo 2018**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/porto-alegre/panorama>>.
- IGONI, A. H. et al. Municipal solid-waste in Port Harcourt, Nigeria. **Applied Energy**, v. 84, n. 6, p. 664–670, jun. 2007.
- IMAM, A. et al. Solid waste management in Abuja, Nigeria. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 468–472, jan. 2008.
- JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. p. 5, 2015.
- JMAL, H. et al. Influence of the grade on the variability of the mechanical properties of polypropylene waste. **Waste Management**, v. 75, p. 160–173, maio 2018.
- KACI, M. et al. Waste and Virgin LDPE/PET Blends Compatibilized with an Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate (EBAGMA) Terpolymer, 1. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 10, p. 987–995, 20 out. 2005.
- KHAMWICHITA, A. **Toughening of Polyester-based Polymers via Reactive Compatibilization**. Degree of Doctor of Philosophy—USA: University of Texas at Austin, 2006.
- KIM, G.-M. et al. Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 9, p. 1391–1403, 31 maio 1996.
- KIM, H.-S. et al. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1473–1482, jun. 2007.
- KONING, C. et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707–757, 1998.
- KROOK, J.; MÅRTENSSON, A.; EKLUND, M. Evaluating waste management strategies—A case of metal-contaminated waste wood. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 1, p. 103–118, nov. 2007.
- LA MANTIA, F. P. Recycling of heterogeneous plastics wastes. II—The role of modifier agents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 42, n. 2, p. 213–218, jan. 1993.

- LA MANTIA, F. P. L. Basic Concepts on the Recycling of Homogeneous and Heterogeneous Plastics. p. 15, 2015.
- LI, Y. et al. Morphology and properties in the binary blends of polypropylene and propylene–ethylene random copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 6, p. 2851–2866, jun. 2019.
- LIU, W.; WANG, Y.-J.; SUN, Z. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 13, p. 2904–2911, 24 jun. 2003.
- LIU, Y.; BO, S. Characterization of the Microstructure of Biaxially Oriented Polypropylene Using Preparative Temperature-Rising Elution Fractionation. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 8, n. 4, p. 225–243, jan. 2003.
- LUSINCHI, J. M. et al. In situ compatibilization of HDPE/PET blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 5, p. 874–880, 31 jan. 2001.
- LUYT, A. S.; MOLEFI, J. A.; KRUMP, H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1629–1636, jul. 2006.
- MADDAH, H. A. Polypropylene, UNIPOL Technology, Dow, Applications, Properties, Plastic, Polymer, Thermoplastic. **American Journal of Polymer Science**, p. 11, 2016.
- MAMMOOR, G. M. et al. Recycling of mixed plastics waste containing polyethylene, polyvinylchloride and polyethylene terephthalate. **Chemical Engineering Research Bulletin**, v. 16, p. 25–32, 2013.
- MARIS, J. et al. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 245–266, jan. 2018.
- MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. University of Cincinnati: Oxford University Press, 1998.
- MARTINS, M. H.; PAOLI, M.-A. D. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, p. 5, 2002.
- MARTUSCELLI, E. et al. Morphology, crystallization, and thermal behaviour of isotactic polypropylene/low density polyethylene blends. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 185, n. 5, p. 1041–1061, maio 1984.
- MEDEIROS, L. F. R. DE; MACÊDO, K. B. Catador de material reciclável: uma profissão para além da sobrevivência? **Psicologia & Sociedade**, v. 18, n. 2, p. 62–71, ago. 2006.
- MEHRABI MAZIDI, M.; RAZAVI AGHJEH, M. K. Effects of blend composition and compatibilization on the melt rheology and phase morphology of binary and ternary PP/PA6/EPDM blends. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 8, p. 1975–2000, ago. 2015.

- MINGHUA, Z. et al. Municipal solid waste management in Pudong New Area, China. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1227–1233, mar. 2009.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914/11. . 2011.
- MINISTÉRIO DE ESTADO DO TRABALHO E EMPREGO. Ordinance nº 397. Classificação Brasileira de Ocupações (CBO). . 2002.
- MNIF, N. et al. Study of the modification of the properties of (PP/EPR) blends with a view to preserving natural resources when elaborating new formulation and recycling polymers. **Polymer Composites**, v. 30, n. 6, p. 805–811, jun. 2009.
- MODERN. **Plastics World Encyclopedia**. Los Angeles: Canon Communications LLC, 2008.
- MOORE, E. P. **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, applications**. Munich: Hanser Publishers, 1996.
- MÜHLE, S.; BALSAM, I.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of carbon emissions associated with municipal solid waste management in Germany and the UK. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 11, p. 793–801, set. 2010.
- NITTA, K.-H. et al. Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene–propylene copolymers. **Polymer**, v. 46, n. 3, p. 965–975, jan. 2005.
- OLIVEIRA, L. M.; JESUS JR., I. A. **Desempenho e conveniência na embalagem plástica para pet food**. . In: 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Águas de Lindóia: ITAL, 2005
- PACHECO, E. B. A. V.; RONCHETTI, L. M.; MASANET, E. An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 60, p. 140–146, mar. 2012.
- PANG, Y. X. et al. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, v. 41, n. 1, p. 357–365, jan. 2000.
- PARK, J.-S.; LIM, Y.-M.; NHO, Y.-C. Preparation of High Density Polyethylene/Waste Polyurethane Blends Compatibilized with Polyethylene-Graft-Maleic Anhydride by Radiation. **Materials**, v. 8, n. 4, p. 1626–1635, 8 abr. 2015.
- PEREIRA, J. R. D. **Influência do uso de agente modificador de impacto nas propriedades de copolímero randômico de polipropileno**. Mestrado Acadêmico—Porto Alegre: UFRGS, 2019.
- PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 269–274, 12 nov. 2010.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Municipal solid waste management in Nepal: practices and challenges. **Waste Management**, v. 25, n. 5, p. 555–562, jan. 2005.

PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE; DMLU. Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos. p. 393, 2013.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Densidade II. Fracionamento por Cristalização A Isotérmica a Partir do Estado Fundido R. v. 15, p. 8, 2005.

RABAIOLI, L. R.; SANTANA, R. M. C. **Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Físicas da Funcionalização de Polipropileno com o Polipropileno Grafítizado com Anidrido Maleico**. XXX Scientific Initiation Meeting - 2018. **Anais...** In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. UFRGS: 2018

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo, Brasil: Altliber, 2000.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24–58, nov. 2017.

REIJNDERS, L. A normative strategy for sustainable resource choice and recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, n. 1–2, p. 121–133, jan. 2000.

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**, 1999.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: principles and practice**. 3. ed. [s.l.] Boca Raton, 2013.

ROHIT, K.; DIXIT, S. Mechanical Properties of Waste Biaxially Oriented Polypropylene Metallized Films (BOPP), LLDPE: LDPE Films with Sisal Fibres. **American Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 9, n. 4, p. 913–920, 1 abr. 2016.

RONDIN, J. et al. Dispersive mixing efficiency of an elongational flow mixer on PP/EPDM blends: Morphological analysis and correlation with viscoelastic properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 6, p. 1444–1457, maio 2014.

ROSA, M. G. **Estudo comparativo de telhas produzidas a partir de embalagens multicamadas pós-consumo**. Trabalho de Diplomação—Porto Alegre, RS: UFRGS, 2015.

SANTANA, R. M. C.; GONDIM, G. Influence of cleaning conditions on the degradation of recycled HDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 3, p. 1454–1460, 5 maio 2009.

SANTOS, A. S. F. et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 3, p. 441–447, jan. 2002.

SARANTÓPOULOS, C. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2017.

SASSE, F.; EMIG, G. Chemical Recycling of Polymer Materials. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 10, p. 777–789, out. 1998.

SCHORR, A. DE S. **Avaliação da Eficiência da Lavagem de Embalagens Plásticas Provenientes do Resíduo Sólido Urbano Domiciliar do Município de Porto Alegre**. Dissertação de mestrado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

SENGUPTA, P.; NOORDERMEER, J. W. M. Effects of Composition and Processing Conditions on Morphology and Properties of Thermoplastic Elastomer Blends of SEBS-PP-Oil and Dynamically Vulcanized EPDM-PP-Oil. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 36, n. 4, p. 307–331, out. 2004.

SEPÚLVEDA, J. A. M. Outlook of Municipal Solid Waste in Bogota (Colombia). **American Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 477–483, 1 mar. 2016.

SHAN, G.-F. et al. Mechanical Properties and Morphology of LDPE/PP Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 46, n. 5, p. 963–974, ago. 2007.

SHARHOLY, M. et al. Municipal solid waste management in Indian cities – A review. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 459–467, jan. 2008.

SHIBATA, M.; XIAOCHUAN, Z.; YOSOMIYA, R. Impact Properties of the Polymer Blend of Polypropylene and Thermoplastic Elastomer. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 35, n. 7, p. 1207–1215, jul. 1998.

SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro, Brasil: UFRJ, 1999.

SILVA, A. R. et al. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas latex branca. **Eclética Química**, v. 25, 2000.

SILVA, A. S. et al. Time–temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine. **Food Research International**, v. 40, n. 6, p. 679–686, jul. 2007.

SILVEIRA, M. R. DA S. **Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão**. Mestrado Acadêmico—Porto Alegre, Brasil: UFRGS, 2012.

SPECIAL CHEM. **Polypropylene (PP) Plastic - Complete Guide**. Disponível em: <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic#technicalproperties>>. Acesso em: 22 ago. 2019.

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

SUGUIUTI, P. A. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. v. 21, p. 7, 2011.

- TANG, W. et al. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene random copolymer/poly(ethylene-octene) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 1, p. 461–468, 5 out. 2011.
- TANRATTANAKUL, V. et al. Effect of elastomer functionality on toughened PET. **Polymer**, v. 38, n. 16, p. 4117–4125, ago. 1997.
- TAO, Y.; MAI, K. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3538–3549, ago. 2007.
- TEHRANY *, E. A.; DESOBRY, S. Partition coefficients in food/packaging systems: a review. **Food Additives and Contaminants**, v. 21, n. 12, p. 1186–1202, dez. 2004.
- TSOU, A. H. et al. Elastic properties of cast films from propylene elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 2, p. 1362–1372, 15 jan. 2008.
- UEHARA, G. A.; FRANÇA, M. P.; CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Recycling assessment of multilayer flexible packaging films using design of experiments. **Polímeros**, v. 25, n. 4, p. 371–381, ago. 2015.
- VELLOSO, M. P. Os catadores de lixo e o processo de emancipação social. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 10, n. suppl, p. 49–61, dez. 2005.
- VELLOSO, M. P.; SANTOS, E. M. DOS; ANJOS, L. A. DOS. Processo de trabalho e acidentes de trabalho em coletores de lixo domiciliar na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 13, n. 4, p. 693–700, out. 1997.
- WALLIS, G.; WEIL, D.; MADI, L. F. C. **Brasil PackTrends 2020**. 1. ed. Campinas, SP: ITAL, 2012.
- WANG, Q. et al. Effect of high-density polyethylene- *g* -maleic anhydride on the morphology and properties of (high-density polyethylene)/(ethylene-vinyl alcohol) copolymer alloys: Effect of HDPE- *g* -MAH on HDPE-EVOH Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3220–3226, 5 dez. 2007.
- WEDDERHOFF, S. ANÁLISE ERGONÔMICA EM UMA COOPERATIVA DE CATADORES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS DE UM MUNICÍPIO DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA. p. 59, 2012.
- WILSON, D. C. et al. Comparative analysis of solid waste management in 20 cities. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 3, p. 237–254, mar. 2012.
- WILSON, D. C.; VELIS, C.; CHEESEMAN, C. Role of informal sector recycling in waste management in developing countries. **Habitat International**, v. 30, n. 4, p. 797–808, dez. 2006.
- XU, J. et al. Effect of composition distribution on miscibility and co-crystallization phenomena in the blends of low density polyethylene with conventional and metallocene-based ethylene-butene copolymers. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3867–3874, abr. 2001.

YAMAGUCHI, M.; ABE, S. LLDPE/LDPE blends. I. Rheological, thermal, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 13, p. 3153–3159, 20 dez. 1999.

YIN, S. et al. Mechanical reprocessing of polyolefin waste: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 12, p. 2899–2909, dez. 2015.

ZHANG, C. et al. Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer. **Polymer**, v. 51, n. 21, p. 4969–4977, out. 2010.

ZHANG, Z.; WANG, C.; MAI, K. Reinforcement of recycled PET for mechanical properties of isotactic polypropylene. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 2, n. 2, p. 69–76, abr. 2019.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, M. **Plastics additives handbook**. 6. ed. Munique: Hanser, 2009.