

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO  
PROVENIENTES DE EMPRESAS DE RECICLAGEM**

Guilherme Leite Lago

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO  
PROVENIENTES DE EMPRESAS DE RECICLAGEM**

Guilherme Leite Lago

Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2022

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 Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-orientador: Edson Luiz Francisquetti

Banca Examinadora:

---

André Luis Catto

---

Laura de Andrade Souza

---

Ana Maria Coulon Grisa

---

Prof. Dr. Alfonso Reguly  
Coordenador do PPGEM

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes, por toda a paciência, conhecimento, atenção e tempo que foi dedicado para que este trabalho seja realizado.

Ao professor Dr. Edson Francisquetti, pela a ajuda, dedicação e todo seu conhecimento, que sempre foi de muita tranquilidade e atenção.

Aos meus pais Cleunice e Luiz, ao meu irmão Octávio, e em especial a minha noiva Tatiane, que sempre esteve ao lado para que juntos conseguíssemos conquistar mais um objetivo.

Ao pessoal do LAPOL, pela disponibilidade de equipamentos fornecidos durante as análises.

A empresa Brasilata S/A Embalagens Metálicas, em especial aos gestores Sr. João Vicente de Masi Tuma e ao Sr. Osvaldo Carlos Sulzbach, que desde o início acreditaram neste trabalho e deram todo o suporte para o estudo realizado, entre materiais e equipamentos necessários.

Ao IFRS, pela disponibilidade de materiais e equipamentos necessários para a realização deste presente trabalho.

As empresas visitadas, fonte importante para que este trabalho seja realizado.

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

## TRABALHOS PUBLICADOS

- LAGO, G.L.; SANTANA, R.M.C.; FRANCISQUETTI, E.L. Avaliações físicas, mecânicas e térmicas do polipropileno pós-consumo provenientes de empresas de reciclagem. 23° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 04<sup>a</sup> 08 de novembro de 2018.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Fluxograma esquemático de insumos petroquímicos: a) obtidos a partir do petróleo; b) obtidos a partir do gás natural.....	22
Figura 02 – Estrutura do polipropileno.....	23
Figura 03 – Consumo global de polipropileno por aplicação de uso final – 49,5 milhões de toneladas.....	24
Figura 04 – Configuração do polipropileno segundo sua estaticidade: (a) isotático, (b) sinditático e (c) atático.....	25
Figura 05 – Ciclo de vida dos polímeros. ....	28
Figura 06 – Fluxo de reciclagem mecânica dos polímeros.....	29
Figura 07 – Reciclados secos recuperados.....	30
Figura 08 - Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais.....	33
Figura 09 - Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H.....	34
Figura 10 - Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila.....	34
Figura 11 – (a) Irgafos 168 estabilizantes térmicos e (b) Irganox 1010 antioxidante.....	38
Figura 12 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.....	39

Figura 13 – Pellets das resinas recicladas.....	40
Figura 14 – Máquina Injetora Log Machine 250.....	41
Figura 15 – Câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado.....	44
Figura 16 – Imagem interna da câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado.....	44
Figura 17 – Localização das empresas visitadas no Brasil.....	45
Figura 18 – Imagem das instalações da empresa Plast Lucas localizada em Guarulhos-SP.....	46
Figura 19 – Imagem das instalações da empresa Sulpet localizada em Farouphilha-RS.....	47
Figura 20 – Imagem das instalações da empresa Lorenzon localizada em Encantado-RS.....	47
Figura 21 – Imagem das instalações da empresa Plaskaper localizada em Fazenda Rio Grande-PR.....	48
Figura 22 – Matéria-prima (pós-industrial) do modelo A.....	48
Figura 23 – Embalagem pós-indústria BOPP do modelo B.....	49
Figura 24 – Imagem das instalações da empresa Plastial localizada em Indaial-SC.....	49
Figura 25 - Imagem das instalações da empresa Cata localizada em Camaçari-BH.....	50
Figura 26 – DSC da amostra PP2B.....	51
Figura 27 – Curvas de TGA da amostra PP4A.....	54
Figura 28 – Teor de carbonato de cálcio e resíduos das amostras.....	55
Figura 29 – Resíduos após calcinação após 900°C.....	56

Figura 30 – MFI das amostras avaliadas.....	58
Figura 31 – Módulo elástico das amostras avaliadas.....	59
Figura 32 – Deformação na ruptura das amostras avaliadas.....	60
Figura 33 – Resistência ao impacto das amostras avaliadas.....	61
Figura 34 – Tensão de ruptura no reprocessamento das amostras avaliadas.....	64
Figura 35 – Tensão Máxima no reprocessamento das amostras avaliadas.....	65
Figura 36 – Módulo Elástico no reprocessamento das amostras avaliadas.....	65
Figura 37 – Deformação no escoamento no reprocessamento das amostras avaliadas.....	66
Figura 38 – Deformação na ruptura no reprocessamento das amostras avaliadas.....	67
Figura 39 – Resistência ao impacto no reprocessamento das amostras avaliadas.....	68
Tabela 40 – Valores da resistência ao impacto das amostras PP1 após três ciclos de injeção sem aditivação.....	70
Figura 41 – Valores de MFI dos três ciclos de processamento da amostra PP1.....	70
Figura 42 – Valores de MFI dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	71
Figura 43 – Valores de tensão de ruptura dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	72
Figura 44 – Valores de Tensão Máxima dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	73
Figura 45 – Valores de módulo elástico dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	74
Figura 46 – Valores de deformação no escoamento dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	74

Figura 47 – Valores de deformação na ruptura dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.....	75
Figura 48 – Valores de resistência ao Impacto das amostras avaliadas, com e sem aditivo.....	76
Figura 49 – Ensaio de tração Plastilucas.....	88
Figura 50 - Ensaio de tração Sulpet A.....	89
Figura 51 - Ensaio de tração Sulpet B.....	90
Figura 52 - Ensaio de tração Lorenzon.....	91
Figura 53 - Ensaio de tração Plaskaper A.....	92
Figura 54 - Ensaio de tração Plaskaper B.....	93
Figura 55 - Ensaio de tração Plastial.....	94
Figura 56 - Ensaio de tração Grupo Cata.....	95
Figura 57 – DSC da Plastilucas .....	96
Figura 58 - DSC da Sulpet A .....	96
Figura 59 - DSC da Sulpet B .....	97
Figura 60 - DSC da Lorenzon .....	97
Figura 61 - DSC da Plaskaper A .....	98
Figura 62 - DSC da Plaskaper B .....	98
Figura 63 - DSC da Plastial .....	99
Figura 64 - DSC do Grupo Cata .....	99
Figura 65 - TGA da Plastilucas.....	100
Figura 66 – TGA da Sulpet A.....	100
Figura 67 - TGA da Sulpet B.....	101

Figura 68 - TGA da Lorenzon .....	101
Figura 69 - TGA da Plaskaper A .....	102
Figura 70 – TGA da Plaskaper B .....	102
Figura 71 - TGA da Plastial .....	103
Figura 72 - TGA do Grupo Cata .....	103

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – PP reciclado provenientes de diferentes fornecedores.....	37
Tabela 2 – Temperaturas e entalpias de cristalização e fusão, assim como o grau de cristalinidade obtidas por DSC das diferentes amostras avaliadas.....	52
Tabela 3 – Teores de PE e PP nas diferentes amostras.....	53
Tabela 4 – Grau de cristalinidade do PE e PP das amostras.....	53
Tabela 5 – TGA das diferentes amostras avaliadas.....	55
Tabela 6 – Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração das diferentes amostras.....	58
Tabela 7 – Resumo das propriedades das oito amostras.....	62
Tabela 8 – Valores de Índice de Fluidéz das amostras reprocessadas.....	62
Tabela 9 – Valores de tração das amostras PP1 após três ciclos de injeção sem aditivção.....	69
Tabela 10 - Valores TGA das amostras PP1 dos três ciclos de processamento sem aditivção.....	71

## RESUMO

Polietileno (PE) e polipropileno (PP) são os polímeros mais utilizados pelas indústrias de transformação no Brasil e juntos representam cerca de 39% do consumo. O PP é muito utilizado em embalagens rígidas, para-choques, brinquedos, já o PE é comumente encontrado em forma de filme plástico, em sacolas plásticas, entre outros. Para minimizar os efeitos do descarte incorreto do plástico no meio ambiente, a reciclagem é uma alternativa importante, pois otimiza o uso de energia, reduz a quantidade de lixões e reduz espaço em aterros, além de colaborar com a reutilização de alguns resíduos. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar o PP reciclado de seis empresas recicladoras que estão localizadas nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste do Brasil e potencializar seu desempenho mecânico com a incorporação de um aditivo antioxidante e um agente tenacificante. O polipropileno foi caracterizado através de ensaios mecânicos de tração e impacto, análises térmicas de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o índice de fluidez (MFI). Das seis amostras analisadas por DSC, cinco delas apresentaram uma mistura de PP e PE, e também observou-se variação no grau de cristalinidade. Resultados da TGA indicaram a presença de carga mineral entre 3% a 10% em todas as amostras. Como esperado o índice de fluidez apresentou valores discrepantes, devido a diversidade de *grades* dos reciclados. As propriedades mecânicas também mostraram valores diferentes entre todas as amostras como era esperado por se tratar de um material reciclado. A amostra PP1 proveniente de uma empresa do Sudeste, foi selecionada por apresentar melhor desempenho térmico e mecânico; e foi aditivada com 2% de antioxidante para proteção da degradação do PP por efeitos do reprocessamento. Resultados das propriedades mecânicas mostraram que não houve melhoras significativas com a adição do antioxidante. Também foi incorporado agente tenacificante nas proporções 5%, 10% e 15%. Resultados da tenacificação mostraram que a adição de 10% e 15% não apresentou melhoras significativas no desempenho mecânico, também foi observado que a adição do agente tenacificante em conjunto o agente antioxidante promove uma proteção contra oxidação sofrido durante o reprocessamento.

Palavras chaves: polipropileno; reciclagem; agente tenacificante; agente antioxidante; sustentabilidade.

## ABSTRACT

Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are the polymers most used by manufacturing industries in Brazil and together they represent around 39% of consumption. PP is widely used in rigid packaging, bumpers, toys, while PE is commonly found in the form of plastic film, in plastic bags, among others. To minimize the effects of incorrect plastic disposal on the environment, recycling is an important alternative, as it optimizes energy use, reduces the amount of dumps and space in landfills, in addition to collaborating with the reuse of some waste. In the context, the objective of this work was to evaluate the recycled PP from six recycling companies that are located in the South, Southeast and Northeast regions of Brazil and to enhance its mechanical performance with the incorporation of antioxidant additives and toughening agent. The polypropylene was characterized through mechanical tests of traction and impact, thermal analysis of thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and the melt flow index (MFI). Of the six samples analyzed by DSC, five of them showed a mixture of PP and PE, and variation in the degree of crystallinity was also observed. TGA results indicated the presence of mineral filler between 3% to 10% in all samples. As expected, the fluidity index presented discrepant values, due to the diversity of recycled grades. The mechanical properties also showed different values between all samples as expected because it is a recycled material. The PP1 sample, coming from a company in the Southeast, was selected for presenting better thermal and mechanical performance; and was added with 2% of antioxidant to protect the PP from degradation by the effects of reprocessing. Results of the mechanical properties indicated that there was no significant improvement with the addition of the antioxidant. A toughening agent was also incorporated in the proportions of 5%, 10% and 15%. Toughening results showed that the addition of 10% and 15% did not present significant improvements in mechanical performance, it was also observed that the addition of the toughening agent together with the antioxidant agent promotes protection against oxidation suffered during reprocessing.

Keywords: polypropylene; recycling; toughening agent; antioxidant agent; sustainability.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
2.1. Objetivo Geral.....	21
2.2. Objetivos Específicos.....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
3.1. Polímeros.....	22
3.2. Polipropileno.....	23
3.3. Reciclagem do polipropileno.....	28
3.4. Degradação e aditivação do polipropileno.....	32
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
4.1. Materiais.....	37
4.2. Métodos.....	38
4.2.1. Escolhas dos fornecedores.....	39
4.2.2. Processamento e Caracterização.....	40
4.2.2.1. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC).....	41
4.2.2.2. Termogravimetria (TGA).....	42
4.2.2.3. Índice de Fluidez (MFI).....	42
4.2.2.4. Ensaio de Tração.....	43
4.2.2.5. Ensaio de Impacto Izod.....	43
4.2.2.6. Reprocessamento das amostras.....	43

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
5.1. ETAPA I – SELEÇÃO DOS RECICLADORES.....	45
5.1.1. Plast Lucas.....	46
5.1.2. Sulpet.....	46
5.1.3. Lorenzon.....	47
5.1.4. Plaskaper.....	48
5.1.5. Plastial.....	49
5.1.6. Grupo Cata.....	50
5.2. ETAPA II – PROCESSAMENTO E REPROCESSAMENTO.....	50
5.2.1. INJEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS 8 AMOSTRAS SELECIONADAS.....	50
5.2.1.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	50
5.2.1.2. Propriedades Reológicas.....	56
5.2.1.3. Propriedades Mecânicas.....	58
5.2.2. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEOR DE POLIETILENO.....	62
5.2.2.1. Propriedades reológicas após reprocessamento.....	62
5.2.2.2. Propriedades mecânicas após reprocessamento.....	63
5.2.2.3. Conclusão Etapa 2.....	68
5.3. ETAPA III - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADITIVO ANTI-OXIDANTE E AGENTE TENACIFICANTE NO RECICLADO.....	68

**6. CONCLUSÃO.....77**

**7. REFERÊNCIAS.....80**

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST	Associação Brasileira do Plástico
BOPP	Polipropileno Bi-orientado
C	Carbono
Ca	Cálcio
CPP	Polipropileno copolímero
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Dispersão de energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HPP	Polipropileno homopolímero
MFI	Índice de Fluidez
MO	Microscopia ótica
O	Oxigênio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEMD	Polietileno de média densidade
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
OS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RCP	Copolímero randômico
TG/DTG	Análise Termogravimétrica
TNT	Tecido não tecido
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H$	Entalpia
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão
$\Delta H_f^0$	Entalpia de fusão dos polímeros 100% cristalino
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_i$	Temperatura inicial
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_f$	Temperatura final
$X_c$	Grau de cristalinidade

## 1. INTRODUÇÃO

A natureza é eficiente na transformação de resíduos naturais, transformando-os em húmus para novas árvores. Já os resíduos produzidos pelo homem não possuem uma transformação rápida e natural, devido as substâncias sintéticas contidas nos resíduos, isso levaria décadas ou centenas de anos até a decomposição. Nas últimas décadas a população mundial começou a utilizar a coleta seletiva em diversos lugares, porém a quantidade de resíduos coletados ainda é baixo, sendo os mesmos classificados em domésticos e/ou industriais. Os resíduos de plásticos pós-consumo são emitidos principalmente dos setores de embalagens, construção, automotivo e equipamentos elétricos e eletrônicos, isso faz com que o Brasil seja um dos maiores produtores de resíduo plástico no mundo, totalizando 11,3 milhões de toneladas somente no ano de 2021 (ABIPLAST, 2021), tornando-se um grande problema ambiental mundial (MARIS e colaboradores, 2018).

Nas últimas décadas com a escassez de recursos naturais, a indústria da reutilização de resíduos industriais e domésticos possibilitou o uso destes resíduos em substituição as matérias-primas virgens, com isso os resíduos passaram a ter um valor agregado. Embora existam muitos discursos a respeito das vantagens de se reciclar, é preciso que o empreendedor tenha em mente que a reciclagem é um negócio que deve gerar resultado financeiro positivo, principalmente para as pequenas e as médias empresas, justificando a sua prática além do enfoque ambiental e educativo (NETO e colaboradores, 2015).

Aproximadamente 6300 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram produzidos entre os anos de 1950 e 2019 dos quais 9% foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram para os aterros sanitários ou dispostos no meio ambiente (ABIPLAST, 2021). Nesse contexto, a reciclagem de plásticos está sendo discutido como forma de minimizar o impacto de resíduos no ambiente natural (DE BOMFIM e colaboradores, 2019).

Segundo o Boletim da ABIPLAST de 2018, o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de alta densidade (PEBD e PEAD) e o polipropileno (PP)

representam juntos 45% da produção mundial de polímeros. Particularmente, o polipropileno é amplamente explorado, mas o aumento do custo das resinas plásticas, pressionado pelas constantes flutuações do preço do petróleo no mercado internacional, tem estimulado as pesquisas na reciclagem deste polímero (AUMNATE e colaboradores, 2019). A reutilização de polímeros leva a uma série de vantagens, como a conservação de óleo fóssil, redução de energia e redução de vários gases tóxicos no ambiente (SADIK e colaboradores, 2018).

Juntamente com a questão ambiental, existe um lado econômico que ajuda a desenvolver novos projetos de processamento por injeção com a utilização dos materiais reciclados, na maioria das vezes viabilizando projetos, pois se fosse utilizado material virgem não teriam retorno financeiro em um curto espaço de tempo. Neste sentido o presente estudo tem como objetivo realizar um levantamento da qualidade do polipropileno reciclado oriundo de diversas recicladoras existentes no Brasil, proveniente da reciclagem mecânica primária e/ou secundária, e também aditivar os mesmos com o intuito de melhorar suas propriedades.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Realizar um estudo comparativo da estabilidade das propriedades de polipropilenos reciclados proveniente de diversas empresas de reciclagem, quando submetido a vários ciclos de reprocessamento por injeção.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Identificar a composição do polipropileno pós-consumo proveniente de 6 empresas de reciclagem;
- Avaliar a presença de contaminantes poliméricos nas resinas obtidas;
- Selecionar 4 amostras das 6 empresas recicladoras que apresentaram maior estabilidade das propriedades físicoquímicas após dois ciclos de reprocessamento por injeção, e posteriormente escolher uma amostra que apresente menor perda das propriedades e realizar o terceiro ciclo de reprocessamento;
- Avaliar a incorporação de um tipo de aditivo tenacificante e antioxidante no material reciclado;
- Analisar a influência de adição de agente tenacificante no PP reciclado após reprocessamentos de injeção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polímeros

Os polímeros possuem a capacidade de substituir metais, cerâmicas e materiais naturais em diversas aplicações domésticas, industriais, comerciais e aeroespaciais e são constituídos por macromoléculas compostas por unidades de repetição (monômeros), ligadas entre si, predominantemente, por ligações covalentes, sendo que os monômeros podem ser obtidos de diversas fontes conforme Figura 1 (PITT e colaboradores, 2011).

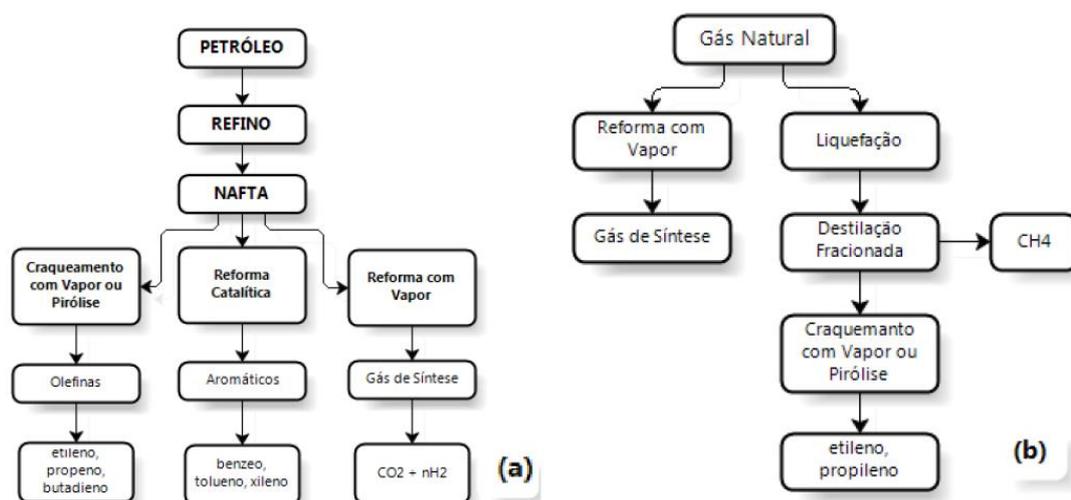


Figura 1. Fluxograma esquemático de insumos petroquímicos: a) obtidos a partir do petróleo; b) obtidos a partir do gás natural. Fonte: Adaptado de PITT e colaboradores, 2011.

O tipo e o tamanho das macromoléculas influenciam nas propriedades dos polímeros, definindo sua classe que em geral podem ser divididas em três grandes grupos: os elastômeros, termoplásticos e termofixos. De entre os grupos de materiais poliméricos, os polímeros termoplásticos são os mais usados em diversos setores industriais, desde aplicações de tempo de vida útil curta (polímeros *commodities*) até artigos de engenharia de maior tempo de vida útil. Entre os polímeros termoplástico *commodities* encontram-se: politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (PEAD), policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (PEBD),

polipropileno (PP) e poliestireno (PS), polímeros que podem ser reprocessados por diversas vezes (reciclado).

### 3.2 Polipropileno

O polipropileno é um dos polímeros mais consumidos nas indústrias brasileiras de transformação e reciclagem de plásticos, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2020). Segundo Samper et al. (2018), o PP é um dos polímeros mais utilizados e consumidos no mundo, por apresentar um bom desempenho de processamento e versatilidade, sendo utilizado em diferentes aplicações: eletrodomésticos, aplicações médicas, automotiva, etc. Porém apresentam a sua maior utilização na indústria de embalagens onde é conhecido como “plásticos de embalagem”, como as embalagens são consideradas aplicações de curto prazo, pode-se dizer que o PP é um polímero de curto prazo, sendo uma grande fonte de resíduos. A reciclagem pode ser uma alternativa para minimizar este impacto, cerca de 15% do PP que seria descartado é recuperado pela própria indústria de transformação na reciclagem primária ou reciclagem industrial, segunda a ABRE (2020).

O polipropileno (PP) é um polímero vinílico onde um átomo de carbono está ligado a um grupo metila como mostrado na Figura 2. Segundo Mitchell (2014), o polipropileno também é conhecido por uma interessante variedade de propriedades mecânicas, tais como: a baixa densidade, a boa rigidez, o limite elástico aceitável e a alta resistência ao envelhecimento.

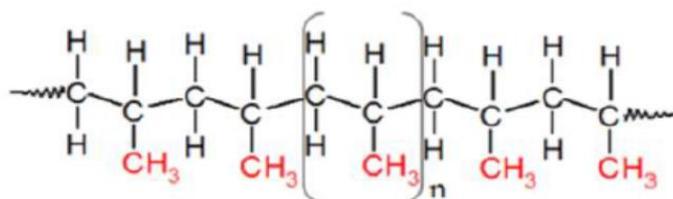


Figura 2: Estrutura do polipropileno. Fonte: Maddah, 2016.

O PP possui uma excelente resistência química, boas propriedades mecânicas e a menor densidade entre os commodities, pode ser processado pelos diferentes

métodos de processos de transformação: injeção, sopro, termoformagem e extrusão como mostrado na Figura 3 (MADDAH, 2016).

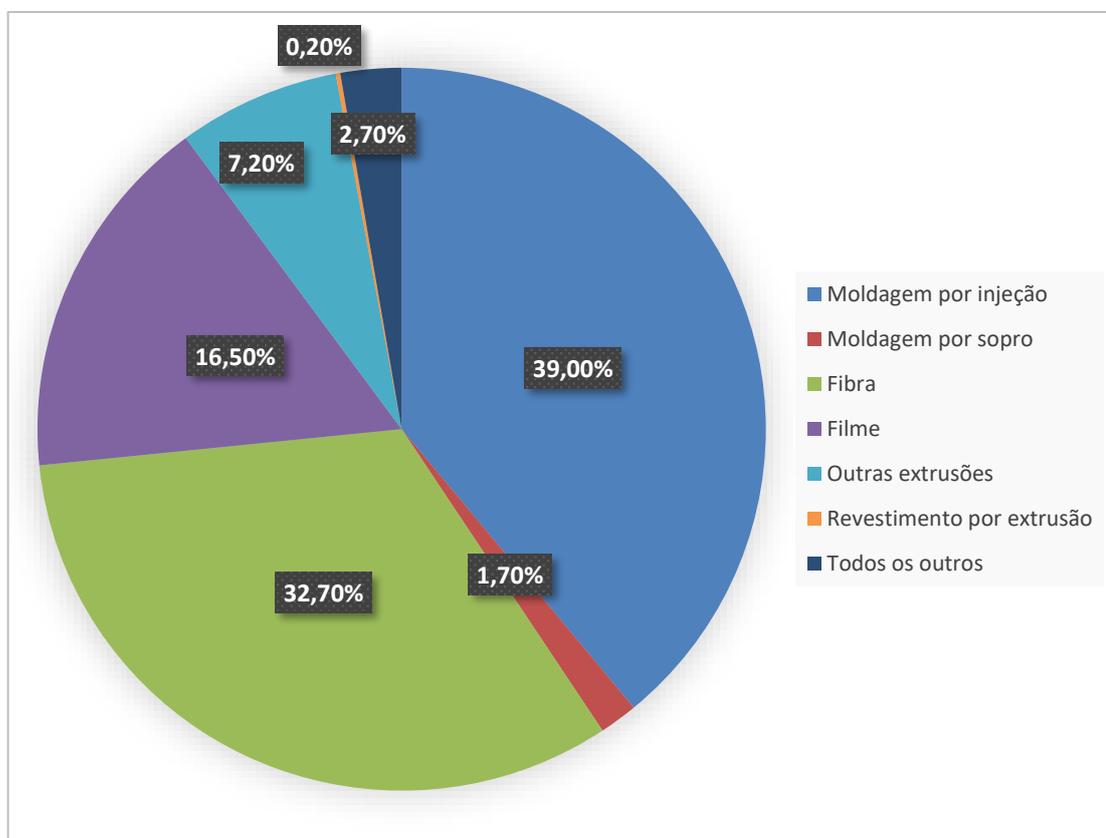


Figura 3. Consumo global de polipropileno por aplicação de uso final – 49,5 milhões de toneladas.

Fonte: Adaptado de Maddah, 2016.

O polipropileno é um polímero sintético, derivado do monômero de propileno, para a obtenção do polipropileno é necessário a união de varias unidades monoméricas, esse processo é chamado de polimerização por adição, onde calor como fonte de energia, associado a um iniciador e um catalisador são adicionados em um reator, desta forma as moléculas de propileno formam cadeias longas podendo ser classificado como um homopolímero ou um copolímero. Segundo Canevarolo (2002), a polimerização do PP pode seguir uma das quatro rotas diferentes existentes para a obtenção dos polímeros que são: polimerização em solução, polimerização em suspensão, polimerização em massa e polimerização em fase gasosa, porém outros fatores além do tipo de polimerização, como as condições do processo, os componentes do copolímero, a massa molar e a distribuição de massa molar determinam as propriedades do PP.

O polipropileno é encontrado em três configurações estereo específicas: isotáticos, onde o grupo metila se posiciona em um dos lados da cadeia polimérica, sindiotáticos onde o grupo metila se posiciona alternadamente na cadeia polimérica e atático onde o grupo metila se posiciona aleatoriamente na cadeia polimérica (MADDAH, 2016). Mazzola (2010), descreve que a distribuição espacial de grupamentos ao longo da cadeia define a taticidade do material. Explica também que o PP isotático foi polimerizado pela primeira vez no ano de 1954, por Natta, porém sua produção em alto escala foi somente no ano de 1957 com o desenvolvimento de catalisadores. Esta resina apresenta pequenas porções de régio-defeitos, isto é, grupamentos laterais que se alternam ao longo da cadeia polimérica devido o seu crescimento durante a polimerização. A cadeia polimérica do PP, por ser apolar com ligações fracas intermoleculares, causa diferentes propriedades após a polimerização, conforme Figura 4, onde apresenta as três diferentes taticidades que um PP pode desenvolver, o -R é o grupo metila.

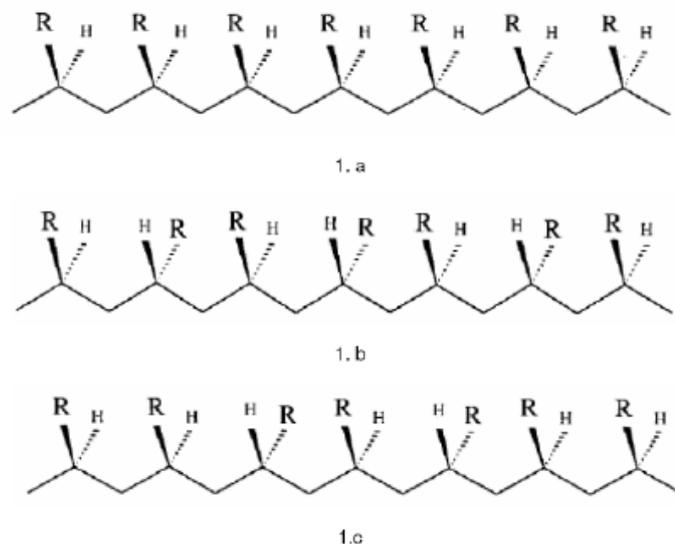


Figura 4: Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.

Fonte: Adaptado de MAZZOLA, 2010.

Os polipropilenos comerciais possuem cristalinidade entre 40 e 60%, o ponto de fusão de um PP perfeitamente isotático é 171°C, mas os grades comerciais isotáticos possuem temperatura de fusão entre 160 a 166 °C, já o PP sindiotático com 30% de cristalinidade tem um ponto de fusão de 130°C. Em geral o PP tem alta

resistência à flexão e ao impacto, baixa absorção de água, boa resistência elétrica e razoável estabilidade dimensional, é um polímero mais rígido que o polietileno de alta densidade e quando se deseja filmes e recipientes com propriedades ópticas e de barreira superiores aos convencionais se utiliza o PP bi-orientado (BOPP) (SHUBHRA e colaboradores 2013).

Segundo Maddah (2016) o PP pode ser dividido em três tipos diferentes: polipropileno contendo apenas monômero de propileno na fase semi-cristalina; que é chamado de homopolímero PP (HPP), o polipropileno contendo etileno na faixa de 1 a 8% como co-monômero nas cadeias do PP chamado de copolímero aleatório ou *PP random* (RCP) e o HPP contendo uma fase RCP com um teor de etileno de 45-65% o qual é chamado de polipropileno de alto impacto ou polipropileno copolímero (CPP).

- Homopolímeros: são formados por cadeias poliméricas que possuem composição química igual, formadas apenas por moléculas de propileno, podendo originar três tipos de estruturas básicas, a isotática, atática e a sindiotática. Resina com alto grau de cristalinidade média, que resulta elevada rigidez.
- Copolímeros: cadeia polimérica com diferentes composições químicas, com moléculas de propileno e etileno aleatoriamente ao longo da cadeia, por este motivo ocorre uma redução do domínio cristalino do material e uma elevada transparência.
- Copolímeros de impacto: o qual é obtido em dois reatores verticais, sendo que no primeiro reator se obtém a matriz de polipropileno a qual é descarregada em um segundo reator que contém etileno, o qual vai reagir com o propileno que não reagiu no primeiro reator, produzindo assim um copolímero emborrachado com elevada tenacidade.

Devido a alta demanda do PP e por ser um dos polímeros mais consumidos, faz com que seu preço se eleve gerando maior quantidade de resíduo podendo ser industrial ou doméstico. Estes resíduos podem seguir diferentes tratamentos, no final de sua vida, podendo ir para aterros ou incineradores causando impacto ambiental.

Uma alternativa para reduzir os impactos ambientais é a reciclagem mecânica, que contribui com a sustentabilidade, a qual vem ganhando destaque nos últimos anos e a economia circular, que incentiva as indústrias a converter resíduos em materiais através da reciclagem (GALVE e colaboradores, 2019).

Particularmente, o PP reciclado pode ser usado para diferentes produtos: como novos produtos de embalagem, filmes ou matriz de compósitos de madeira. Segundo Spadetti e colaboradores (2017) o polipropileno (PP) é o polímero mais utilizado como matriz em compósitos de fibras naturais, podendo ser utilizado em várias aplicações e capaz de competir com plásticos de maior custo, pois possui baixa temperatura de processamento e boas propriedades mecânicas. Além disso, o PP reciclado pode ser considerado um material seguro, porque os produtores geralmente não usam materiais perigosos em seu processo, devido a sua grande utilização em embalagens de alimentos (SAMPER e colaboradores, 2018).

O ciclo de vida de um produto confeccionado em PP pode ser descrito na Figura 5, onde as matérias-primas sejam elas virgens ou recicladas são transformadas em produtos através das várias técnicas de conversão (moldagem por injeção, extrusão, etc.). Durante o processo de fabricação são gerados os primeiros tipos de resíduos sólidos, produtos com defeitos e aparas, a fase de início de vida para o produto, a fase de vida longa onde os produtos irão chegar ao consumidor e por fim serão descartados após o uso. Em alguns casos de contaminação, alguns produtos não são mais utilizados. Dependendo da rota escolhida, os polímeros seguirão pelo seguinte fluxo: reciclagem; recuperação de energia e aterro (RAGAERT e colaboradores, 2017).

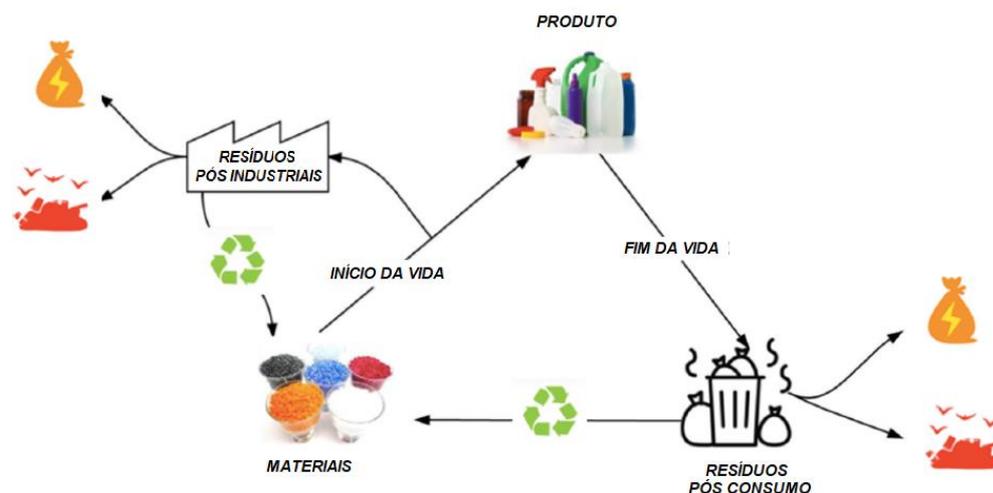


Figura 5: Ciclo de vida dos polímeros.  
Adaptado de RAGAERT e colaboradores, 2017.

A solução é o uso integrado de recursos, reduzindo a massa de resíduos de produção e fazendo com que o polímero tenha repetidas utilizações. Assim, a reciclagem passa a ser uma componente da gestão de resíduos sendo a principal alternativa para o controle desse impacto ambiental tornando-se essencial para a quarta revolução industrial (GUBANOVA e colaboradores, 2019). No entanto, um dos maiores desafios desse processo é manter o desempenho do polímero dentro de níveis que permitam sua reutilização na mesma ou em outras aplicações tecnológicas importantes e específicas (DOS SANTOS e colaboradores, 2007).

### 3.3 Reciclagem do polipropileno

Os plásticos se tornaram um dos materiais mais utilizados em nossas vidas, de acordo com Bomfim e colaboradores (2019), no período de 1950 até 2015 foram produzidas em torno de 6,3 bilhões de toneladas de resíduos proveniente de materiais poliméricos, em torno de 9% foram reciclados, 12% foram incinerados sem reaproveitamento de energia e 79% foram descartados ou enterrados, gerando um grande problema para o meio ambiente. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (Abiplast, 2021) no ano de 2019, o volume de plástico reciclado pós-consumo foi de 838 mil toneladas, totalizando um índice de reciclagem pós-consumo de 24%, contra 757 mil toneladas no ano de 2018, índice de 22,1%. Estudos revelam

que os polímeros ou plásticos tende a aumentar a sua produção anualmente. Dados da Plastics Europe (2019), a produção de plásticos no ano de 2020 chegou a 8,3 milhões de toneladas, dados obtidos antes da pandemia do corona vírus, o que pode gerar um grande prejuízo ao meio ambiente. A reciclagem mecânica por ser uma maneira mais prática e viável, pode contribuir para a redução do impacto ambiental causados pelos plásticos, pois estes materiais após a reciclagem mecânica tornam-se novamente matéria-prima, conforme Figura 6.

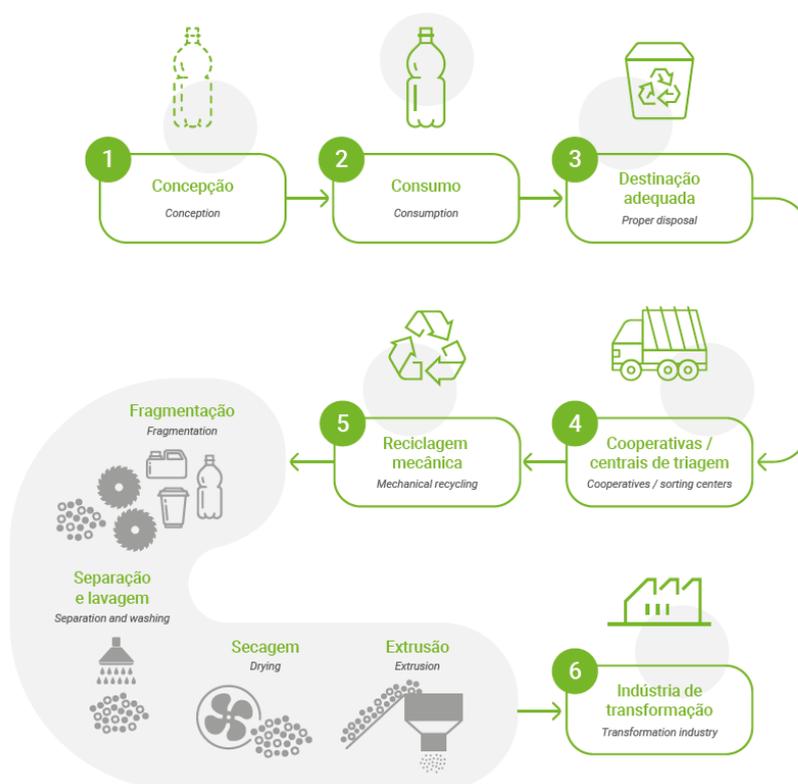


Figura 6: Fluxo de reciclagem mecânica dos polímeros.

Fonte: Perfil 2019 Abiplast.

No Brasil, os plásticos são considerados resíduos sólidos, pois segundo a legislação brasileira, resíduos sólidos é todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividade humana em sociedade. Grande parte destes resíduos podem ser recuperados quando sua coleta e manejo favoreçam a reciclagem.

Os polímeros no ano de 2020, representaram 25,9% de todo material reciclado seco e recuperado no Brasil, conforme Figura 7.

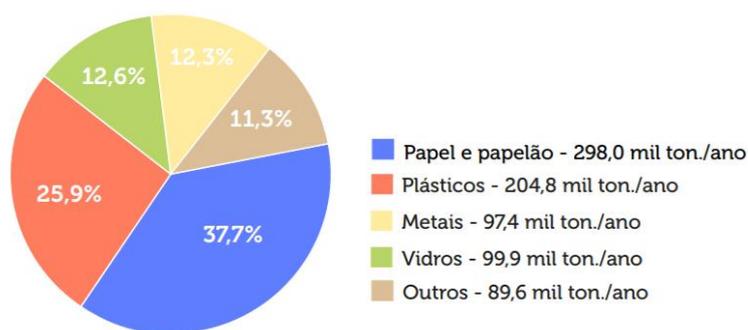


Figura 7: Recicláveis secos recuperados no Brasil 2020.

Fonte: Abiplast, 2020.

A reciclagem do polipropileno pode ser feita de diferentes formas, podendo-se utilizar a reciclagem química, energética e mecânica. Segundo Galve e colaboradores, (2019), a menos danosa ao meio ambiente é a reciclagem mecânica que pode ser observado na Figura 6, mas como todo o processo industrial pode apresentar o inconveniente de mistura com materiais indesejados e também pode ocorrer a deterioração das cadeias poliméricas provenientes de reprocessamento causando a alteração nas propriedades mecânicas e reológicas, necessitando aditivação. O polipropileno proveniente de resíduos urbanos normalmente apresenta contaminação por polietileno, devido estes polímeros terem densidade muito próximas, variando entre 0,89 a 0,91 para o PP e entre 0,92 a 0,96 para os PEs, o que dificulta a separação destes polímeros durante a reciclagem mecânica. Aumnate e colaboradores (2019) utilizaram amostras de PP reciclado que apresentavam teores de PE, e observaram que estas misturas quando comparada com o PP reciclado sem PE apresentaram propriedades mecânicas melhoradas e também o processamento do polímero foi melhorado, os autores relatam que a mistura PP/PE pode ser de grande interesse econômico para a indústria de reciclagem pois elimina a etapa de separação, desde que observado o percentual de no máximo 30% de PE, pois em seus estudos observaram que acima de 30% ocorre a inversão de fase, provocando delaminação do material.

A reciclagem mecânica é composta pelos seguintes passos: separação, moagem, lavagem, secagem e extrusão, todos esses passos podem interferir na qualidade do material reciclado. A qualidade do material reciclado não é definida somente pela presença ou não de contaminantes, mas também pelas especificações das propriedades dos polímeros, podendo ser as mecânicas ou as propriedades

moleculares, que muitas vezes são afetadas pela exposição ao calor ou por estresse mecânico que o polímero sofre durante seu ciclo de vida e durante o processo de reciclagem. Por isso, é interessante avaliar o impacto de múltiplos processamentos, tais como, extrusão e injeção (SCHWEIGHUBER e colaboradores, 2021). Durante o processamento por extrusão, Schweighuber e colaboradores, observaram que as múltiplas extrusões em uma mesma rotação não afetava significativamente a qualidade do polietileno e do polipropileno, mas que a degradação do polímero era mais perceptível com a alteração da rotação da rosca e do tempo de residência na extrusora, onde observaram que para rotações menores e tempos de residências menores a degradação era maior, e que os estabilizantes (Irganox 1010, Irgafos 168 e Cyanox 1790, bem como os sintetizados a partir de ácido fórmico tributilfosfato, e formiato de amônia) utilizados para prevenir a degradação não se mostraram eficientes em nenhum dos casos.

Aumnate e colaboradores (2019), ao estudarem blendas de polietilenos e polipropilenos reciclados em diferentes composições, verificaram nos espectros de DSC uma curva bimodal para o evento endotérmico, o qual mostrou que a temperatura de fusão dos componentes da mistura não se alteram em comparação aos componentes puros, já o evento exotérmico mostra uma única curva para todas as misturas estudadas, com o diferencial do deslocamento do pico de cristalização para valores maiores com o aumento do percentual do polietileno. Os autores relatam que as misturas de PP/PE sofrem influência do tipo do polietileno utilizado, ocorrendo uma diminuição do MFI (Índice de Fluidez) quando a mistura é rica em PEAD, e que as misturas com PEBD aumentam o MFI, devido a possibilidade de o PEBD atuar como um plastificante para as moléculas de PP e melhorar a mobilidade e difusão do PP nas blendas. Os autores observaram que o módulo de Young e a resistência a tração das blendas tanto com PEBD e PEAD seguem uma mesma tendência, mas que uma mistura de PP com 25% em massa de PEAD, apresentam melhores resultados do módulo de Young e de resistência a tração, a este fato atribuíram a co-cristalização do PP e do PEAD, e ao maior grau de cristalinidade.

Reis e colaboradores (2013) avaliaram a influência do teor de negro de fumo em misturas de polipropileno puro com polipropileno reciclado na proporção de 45% cada adicionando 10% de negro de fumo e perceberam que a adição do negro de

fumo não provocou alterações significativas no módulo de Young, na resistência a tração com o aumento do MFI, provavelmente devido ao negro de fumo atuar como plastificante. Quando as amostras foram envelhecidas por 12 dias em câmara de raios ultravioletas, perceberam que as amostras que não continham o negro de fumo tiveram um decréscimo de 15 a 20% na sua rigidez, e as amostras com 10% de negro de fumo não sofreram alteração, mas observaram um aumento de 10% na resistência a tração dos materiais envelhecidos, concluindo que além de melhorar as propriedades mecânicas, o negro de fumo atuou como fotoestabilizador.

Maddah (2016), ao estudar as características do polipropileno reciclado para a utilização para as embalagens em alimentos, observou que as propriedades ópticas podem ser mantidas utilizando-se PP isotático, pois o mesmo perde opacidade com o aumento de ciclos de reciclagem, associados sempre ao controle do resfriamento, o que mantém a transparência da embalagem.

Madi (2013), avaliou as propriedades mecânicas e térmicas de uma mistura de polietileno reciclado e polipropileno virgem nas proporções de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa de polipropileno, onde as misturas foram realizadas por moldagem de injeção, observou que as análises termogravimétricas TGA apresentaram apenas um estágio de decomposição, característico das poliolefinas, não sendo possível a identificação do polietileno e do polipropileno, onde a decomposição completa do material ocorreu em torno de 500°C, com uma temperatura de pico de 496°C correspondendo a 95% da perda de massa da mistura. Também observaram nas misturas que as curvas de DSC apresentaram dois picos endotérmicos correspondendo a temperatura de fusão do polietileno e do polipropileno, e um pico exotérmico correspondendo a temperatura de cristalização da mistura em torno de 115°C. A resistência a tração das misturas seguiu o comportamento esperado, o qual aumenta com o aumento do teor de polipropileno, provocando a diminuição da altura do “pescoço do corpo de prova” antes da quebra.

### **3.4 Degradação e aditivação do polipropileno**

Os conceitos de degradação e estabilização de polímeros definidos por De Paoli (2009) são:

“Degradação - qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc.

Estabilização - operação que inibe o processo específico de degradação. Também depende do uso específico do artefato feito com um material polimérico. Isto significa que, para cada tipo de polímero e de aplicação é necessário adotar uma estratégia específica para inibir a degradação.”

Como é sabido, o comportamento do material durante o processamento e suas propriedades reológicas são fatores que influenciam nas reações de degradação de um material polimérico. Os polímeros termoplásticos podem ser processados através de: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão, sopro, injeção e rotomoldagem. Durante o processamento, os polímeros sofrem os efeitos do cisalhamento, da pressão e da temperatura, associados ao tempo de residência do material, estes efeitos e o tempo de residência associado a presença de oxigênio podem dar início as reações de degradação dos polímeros. A degradação mecânica e termo-mecânica, segundo De Paoli (2009), ocorrem conforme Figura 8.

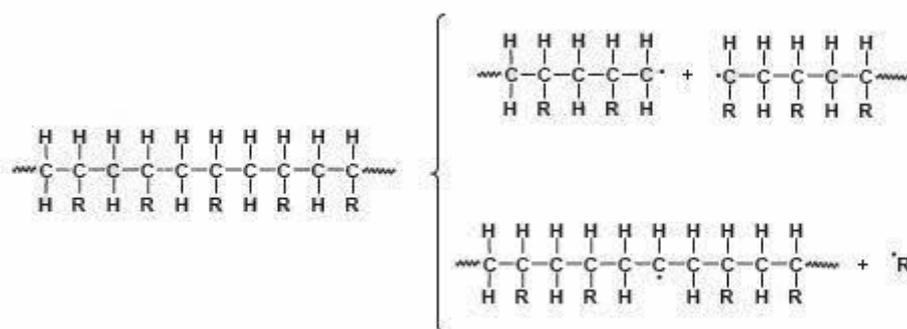


Figura 8: Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. Fonte: (De Paoli, 2008)

Nas cadeias poliméricas normalmente a cisão ocorre em carbonos terciários pois a energia necessária para a cisão da ligação covalente é menor, em torno de 404 KJ/mol. Devido os efeitos térmicos e mecânicos sofrido pelo polipropileno durante o processamento, os carbonos terciários tendem a sofrer cisão nas ligações carbono e hidrogênio, por serem as ligações de menor energia. No polipropileno os carbonos

terciários estão localizados nas ramificações ou no carbono substituinte, conforme Figura 9.



Figura 9: Mecanismo de quebra homolítica da. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H. Fonte: (De Paoli, 2008)

Polímeros reciclados tendem a ser mais suscetíveis aos efeitos da degradação térmica e mecânica, devido aos reprocessamentos que eles sofrem, onde terão um novo histórico de cisalhamento e temperatura; que segundo Sadik, Arrakhiz e Idrissi-Saba (2018), contribui para cisão da cadeia polimérica interferindo nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. Santana e Gondim (2009), observaram que após vários reprocessamentos de um termoplástico, o processo de degradação ocorre progressivamente, devido as altas temperaturas de processamento associado ao oxigênio presente durante o processo de fusão, ocasionando uma degradação termo-oxidativa como pode ser visto na Figura 10.

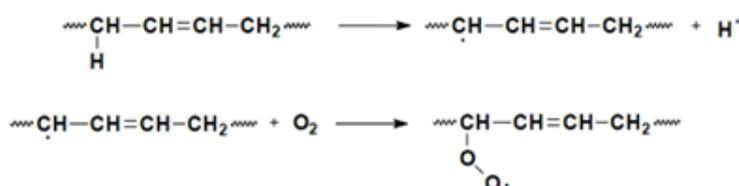


Figura 10 - Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila. Fonte: (De Paoli, 2008)

Conforme relatado por Staffa (2016), a degradação pode gerar reações químicas como despolimerização, reticulação, cisão de ligações químicas, reações oxidativas e inter-moleculares. A degradação pode ser avaliada através do acompanhamento de mudanças estruturais que refletirão em propriedades do polímero.

Segundo Brito e colaboradores (2016), a degradação do polímero pode ser iniciada pela presença de pontos vulneráveis na cadeia, como insaturações, ou a

partir de elementos estranhos, como resíduos de catalisadores, impurezas oriundas do processamento ou aditivos presentes.

Os processos de degradação em polímeros normalmente ocorrem em maior ou menor intensidade, independentemente do tipo e do uso do polímero. Portanto, sempre será necessário utilizar aditivos para retardar por certo tempo o processo de degradação. Estes aditivos poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação (DE PAOLI., 2009).

Além da degradação durante o processamento, os polímeros também estão suscetíveis a degradação durante sua utilização, uma vez que a radiação ultravioleta pode atuar como adjuvante no processo de degradação polimérica (RABELLO; WHITE, 1997).

Dois tipos de processos irão ocorrer durante a fotodegradação do polímero. Primeiramente, haverá cisão de cadeia com formação de radicais livres (cisão homolítica) ou não (cisão heterolítica). Posteriormente, serão observadas reações subsequentes que independem da luz. Na sua grande maioria, o processo de degradação iniciado pela absorção de luz se dará via radical (RABEK, 1995).

Os tipos de degradação abiótica são foto-oxidação e termooxidação, em condições normais, ambas são consideradas similares, se diferenciando apenas pela etapa de iniciação que leva ao ciclo de auto-oxidação. Além disso, a termooxidação tende a ocorrer em toda a estrutura do polímero, enquanto a foto-oxidação tende a ser verificada apenas na superfície (SINGH; SHARMA, 2008).

Segundo De Paoli (2009), os polímeros sofrem degradação iniciados pela luz visível, para prevenir a degradação (envelhecimento), o autor cita a utilização dos aditivos fotoestabilizantes, que são divididos em quatro categorias: absorvedores de UV; filtros; supressores de estados excitados; hals. Absorvedores de UV atua na absorção da energia luminosa na região do ultravioleta e dissipa energia térmica. Já os filtros atuam na luz de comprimento de onda que possa provocar reações fotoquímicas. Os supressores de estados excitados atuam na transferência de energia entre os estados excitados. Hals são aminas com impedimento estérico cuja ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica.

Segundo Rabelo (2000), os aditivos antioxidantes primários e secundários, são utilizados para retardar os processos de degradação, reagindo com os radicais livres, que transformam os reagentes menos reativos, evitando a propagação da degradação tanto para prolongar a vida útil dos polímeros quanto as etapas de processamento. Os polipropilenos são sensíveis a degradação oxidativas sob altas temperaturas, com isso, a importância da utilização de aditivos antioxidantes, conforme Sarantópoulos e colaboradores (2017).

Segundo Kosiková e colaboradores (2010), a degradação em radicais livres é muito frequente, por isso há um grande interesse nos aditivos de eliminação de radicais livres, especialmente fenólicos e antioxidantes de amina.

A utilização de aditivos é de fundamental importância para polímeros que possuem a estrutura comprometida, como por exemplo, os polímeros reciclados. Oriundas de diversas fontes de reciclagem, as resinas reprocessadas possuem diferentes grades da mesma resina, sendo PP, PE, entre outras, ou até mesmo contaminação de outros tipos de resinas.

No entanto, outros pesquisadores buscaram aprimorar e recuperar as propriedades perdidas através da adição dos aditivos aos polímeros, tais como: cargas de reforços, antioxidantes, estabilizantes térmicos etc. (LE DUIGOU e colaboradores, 2008; EL MECHTALI e colaboradores, 2015).

Estabilizantes são aditivos que podem agir na prevenção ou no controle de processos responsáveis pelas alterações de propriedades caracterizadas pela degradação do material. O processo de estabilização deve estar presente em todas as etapas de vida de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, até seu uso e reciclagem (De Paoli, 2009).

Pereira (2019), estudou blendas de polipropileno com o agente tenacificante um copolímero de propileno-etileno (ExxonMobil) em diferentes proporções: PP puro, e blendas com 1, 3, 5 e 10% de aditivo tenacificante. Durante os ensaios mecânicos, na resistência ao impacto foi observado que a amostra com polipropileno puro e as amostras com blenda de 1 e 3% de aditivos, não apresentaram ganhos de resistência. A amostra com 5% começou a apresentar um aumento na resistência, com isso, a amostra de 10% foi a que apresentou melhor resistência.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O material polimérico usado neste trabalho foi o polipropileno reciclado de diversos fornecedores conforme Tabela 1.

Tabela 1: PP reciclado provenientes de diferentes fornecedores

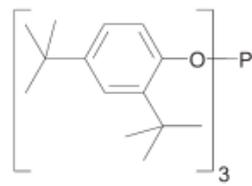
EMPRESA	NOMENCLATURA DA MATÉRIA PRIMA	Cor	FONTE DO RESÍDUO
Plastilucas	PP1	Preto	Pós-Industrial (Fraldas/TNT)
Sulpet	PP2A PP2B	Preto	Pós-consumo Tampas Pós-consumo Tampas/Rótulos
Lorenzon	PP3	Preto	Pós-Industrial (Fraldas/Aparas Industriais)
Plaskaper	PP4A PP4B	Preto	Pós-Industrial Balde/Bacia Pós-Industrial BOPP/Balde/Bacia
Plastial	PP5	Preto	Pós-Industrial (Aparas Industriais)
Grupo Cata	PP6	Preto	Pós-Industrial (Sacos de rafia)

Fonte: do autor

Os aditivos utilizados neste trabalho foram:

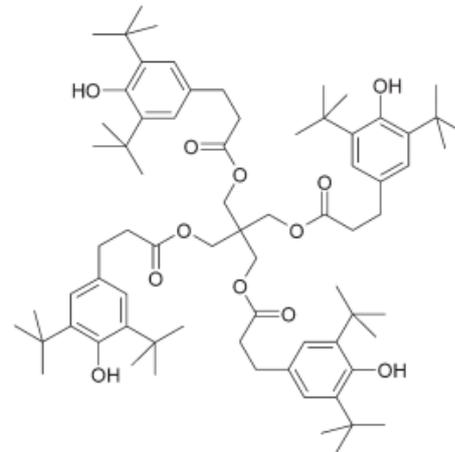
Vistamax® 6202, polipropileno elastomérico obtido por catálise metalocênica, da Exxon Mobil, com densidade de 0,862 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez de 9,1 g/10min, o qual foi utilizado como agente tenacificante.

Antioxidante Irganox® B215, produzido pela BASF, mistura do (Irgafos 168® e Irganox®1010), com densidade de 0,530 - 0,630 g/cm<sup>3</sup> e representado na Figura 11.



Irgafos 168

a



Irganox 1010

b

Figura 11: (a) Irgafos 168 estabilizante térmico e (b) Irganox 1010 anti-oxidante.

Fonte: Data Sheet BASF Plastic Additives Irganox® B215

## 4.2. Método

Este trabalho foi realizado em três etapas, sendo a primeira a seleção de fornecedores, a segunda etapa consistiu no processamento das amostras, de onde serão selecionadas as amostras que possuírem a melhores propriedades mecânicas, e por fim na terceira etapa foi escolhida uma amostra que obteve as menores perdas de propriedades para testes de envelhecimento acelerado. A Figura 12 apresenta o fluxograma das atividades realizadas durante o trabalho de pesquisa.

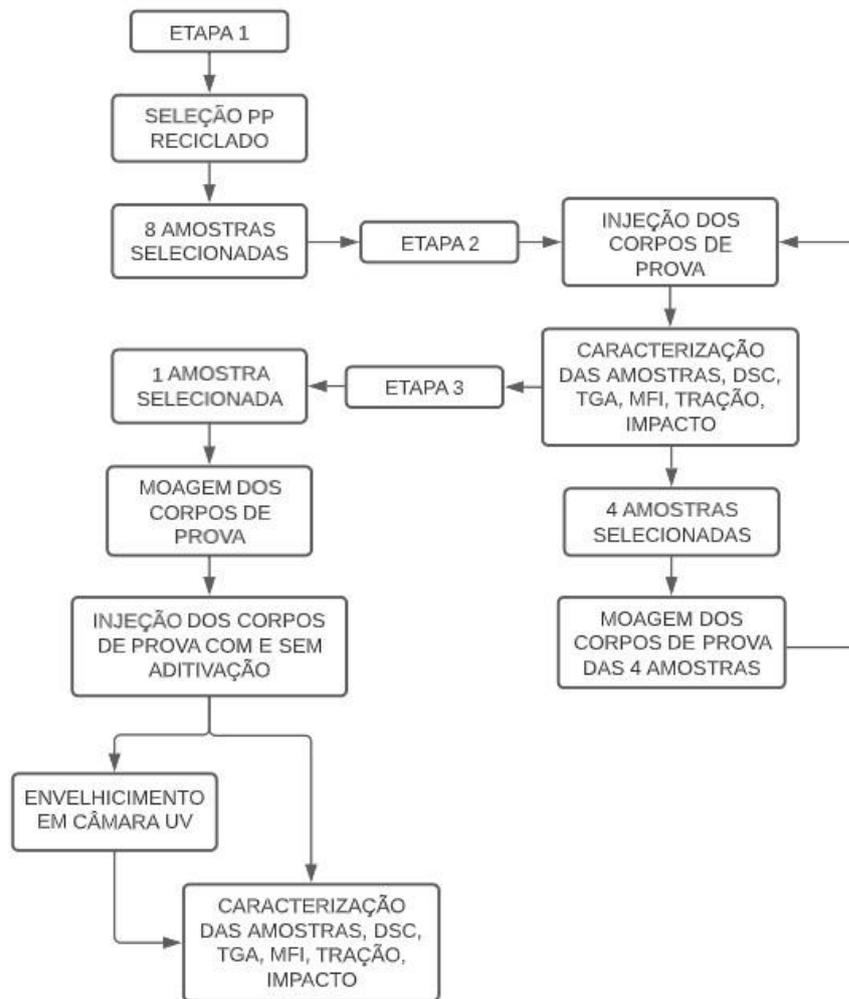


Figura 12: Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.

#### 4.2.1. Escolhas dos fornecedores

O polipropileno reciclado tem sua origem em diferentes empresas das regiões sul, sudeste e nordeste do Brasil, pois segundo Abiplast (2022), estas regiões são as que apresentam melhor confiabilidade e qualidade das resinas recicladas. Na Tabela 1 encontra-se os dados, a localização e as fontes do material reciclado. O critério de seleção foi a capacidade de produção e pela forma de grão entregue, conforme Figura 13.

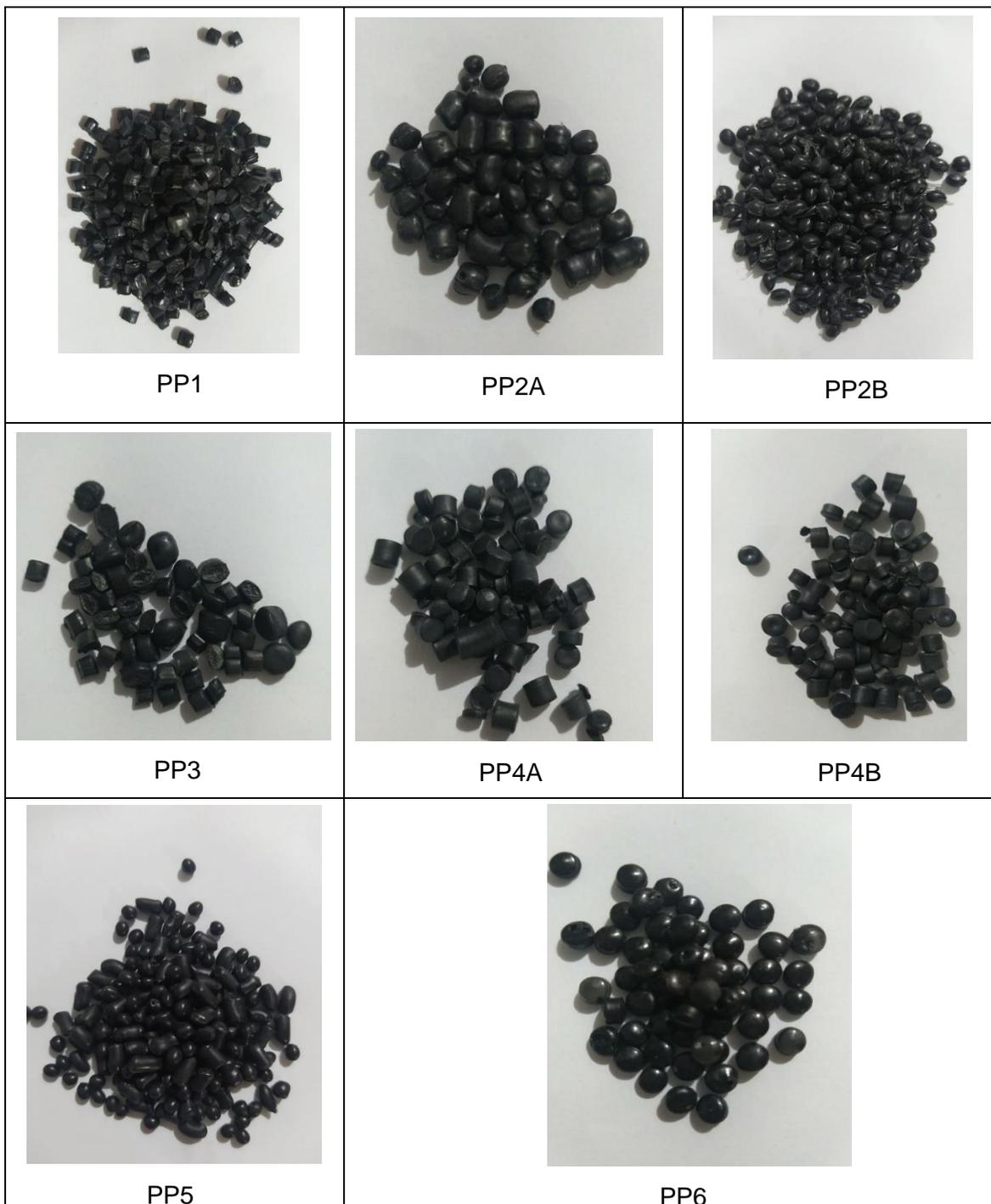


Figura 13: *Pellets* das resinas recicladas. Fonte: do autor

#### 4.2.2 Processamento e Caracterização

A injeção dos corpos de prova foi realizada de acordo com a norma ASTM D 638, das 8 amostras selecionadas. Para a injeção foi utilizado uma injetora Log

Machine 250, localizada na empresa Brasilata em Estrela-RS, mostrada na Figura 14, as condições de processamento foram: temperaturas de processamento nas zonas de aquecimento de Z1 = 210°C, Z2 = 205°C, Z3 = 200°C, Z4 = 195°C, Z5 = 185°C, temperatura do molde de injeção foi 30°C, força de fechamento do molde em 30 toneladas, pressão de injeção de 45 bar, pressão de recalque de 20 bar e tempo de injeção de 2 segundos.



Figura 14: Máquina injetora Log Machine 250.

#### 4.2.2.1 Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC);

As amostras foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), seguindo a norma ASTM D3418, em um equipamento Perkin Elmer 6000 com taxa de aquecimento de 20°C/min no intervalo de 30°C a 200°C, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>, com massa de 8 mg, localizada no IFRS em Farroupilha-RS. Foi determinado o grau de cristalinidade conforme Equação 1, utilizando a entalpia de fusão a 100% do polietileno de alta densidade de 290 J/g e do polipropileno de 165,3 J/g, conforme relatado por Canevarolo (2002), e Spadetti e colaboradores (2017).

$$X_c = \left[ \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \right] \times 100, \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

Xc é o índice de cristalinidade (em %).

$\Delta H_f$  é o calor de fusão da amostra.

$\Delta H_f^0$  é o calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino.

#### 4.2.2.2 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA e dTG) foi realizada em um equipamento Perkin Elmer TG 4000, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, intervalo de aquecimento de 30°C à 900°C em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> e massa das amostras de aproximadamente 8 mg, localizado no IFRS em Farroupilha-RS. Através das curvas de TGA e dTG foram determinados os intervalos de degradação e verificados se existia presença de cargas minerais. Os termogramas foram utilizados para a determinação do teor de carbonato de cálcio presente nas amostras, os cálculos foram obtidos através das equações 2 e 3.

A Equação 2: estequiométrica da decomposição térmica do carbonato de cálcio.



Equação 3: determinação do teor de carbonato de cálcio presente nas amostras.

$$X = \frac{AxB}{C} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

X= % de carbonato de cálcio presente na amostra.

A= massa molecular do carbonato de cálcio.

B= percentual de perda no intervalo de 600 a 700°C.

C= massa molar de gás carbônico.

#### 4.2.2.3 Índice de Fluidez (MFI)

As amostras passaram por um processo de secagem em uma estufa Inox Digital 7Lab-40L com circulação de ar forçado por um período de 4 horas a 60°C, após

secagem as amostras foram submetidas ao ensaio de MFI conforme norma ASTM D1238 em um plastômero Instron com temperatura de 230°C, e carga de 2,16 kg e tempo de corte de 1 minuto onde a média foi obtida de 5 cortes, localizado no IFRS em Farroupilha-RS.

#### **4.2.2.4 Ensaio de Tração**

Os corpos de prova moldados por injeção foram submetidos ao ensaio de tração em um equipamento EMIC 200K com célula de carga de 500 N com velocidade de ensaio de 50 mm/min, seguindo a norma ASTM D638-14 e localizado na empresa Brasilata em Estrela-RS. Os resultados obtidos correspondem a média de 5 amostras.

#### **4.2.2.5 Ensaio de Impacto Izod**

A resistência ao impacto IZOD foi determinada em um equipamento Zwick com um martelo de 1 Joule. Os corpos de prova foram ambientadas à 23°C  $\pm$  0,5°C, com umidade controlada em 50%  $\pm$  5% durante 24 horas e posteriormente entalhados em um equipamento EMIC. Os resultados obtidos correspondem a média de 5 amostras.

#### **4.2.2.6 Reprocessamento das amostras**

Após realizada as análises das oito amostras, foram selecionadas 4 amostras que apresentaram os melhores resultados térmicos, mecânicos e reológicos, essas amostras foram moídas em um moinho da marca e modelo Plastbase BR-190 para termoplásticos com peneira N°4 com abertura de 5mm, e reprocessadas novamente por injeção, após novos ensaios mecânicos e reológicos, foi escolhida uma amostra que apresentou a menor perda nas propriedades analisadas, a qual foi utilizada na Etapa 3. Nesta etapa a amostra escolhida foi moída novamente e dividida em dois grupos antes do novo processo de injeção, um sem adição de aditivos e outro com adição do agente tenacificante e do agente antioxidante e posteriormente caracterizadas. As amostras obtidas na Etapa 3 foram submetidas ao envelhecimento

acelerado em câmara ultravioleta, da marca Adexim Comexim, segundo norma ASTM G-154-00. Os corpos de prova permaneceram expostos por 144 horas, com ciclos de 4 horas de luz UVA e UVB (lâmpadas de 20 mV a 960 V) a 50°C e 4 horas de condensação a 45 °C, posteriormente, analisadas nos ensaios mecânicos, reológicos e térmicos.

A Figura 15 mostra a câmara UV utilizada para o teste de envelhecimento acelerado dos corpos de prova, já na Figura 16 pode-se visualizar a parte interna da câmara UV.



Figura 15 – Câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado. Fonte: do autor



Figura 16 – Imagem interna da câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado. Fonte: do autor

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo foram divididos em três etapas. Na Etapa 1 foram realizadas visitas à diversos fornecedores que reprocessam resinas de polipropileno. Na Etapa 2 foram injetadas oito grupos de amostras para realizar análises reológicas, térmicas e ensaios mecânicos, após avaliação dos resultados foram selecionadas 4 amostras que apresentaram melhor desempenho e que passaram novamente pelo processo de moagem e injeção para obtenção dos corpos de prova e posterior avaliação. Na Etapa 3 foi selecionada a amostra que apresentou a menor perda de propriedades mecânicas, foram injetados dois grupos, um com adição do agente tenacificante e do agente antioxidante e caracterizadas e outro grupo sem adição de aditivos. Após serem submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara ultravioleta e posteriormente analisada as propriedades mecânicas para comparação com o primeiro grupo.

### 5.1 ETAPA I – SELEÇÃO DOS RECICLADORES

Na primeira etapa deste trabalho foram analisadas as amostras de polipropileno reciclado de diferentes empresas, totalizando 8 amostras de 6 empresas diferentes, em 5 estados brasileiros que podem ser vistos na Figura 17.



Figura 17: Localização das empresas visitadas no Brasil. Fonte: do autor

### 5.1.1 Plast Lucas

Empresa localizada na cidade de Guarulhos-SP, Figura 18, recicla aparas pós-indústria de BOPP, TNT, fralda, rafia e tampas de garrafas. A empresa reprocessa em média 880 toneladas de PP mensalmente. A amostra da empresa corresponde a nomenclatura PP1.

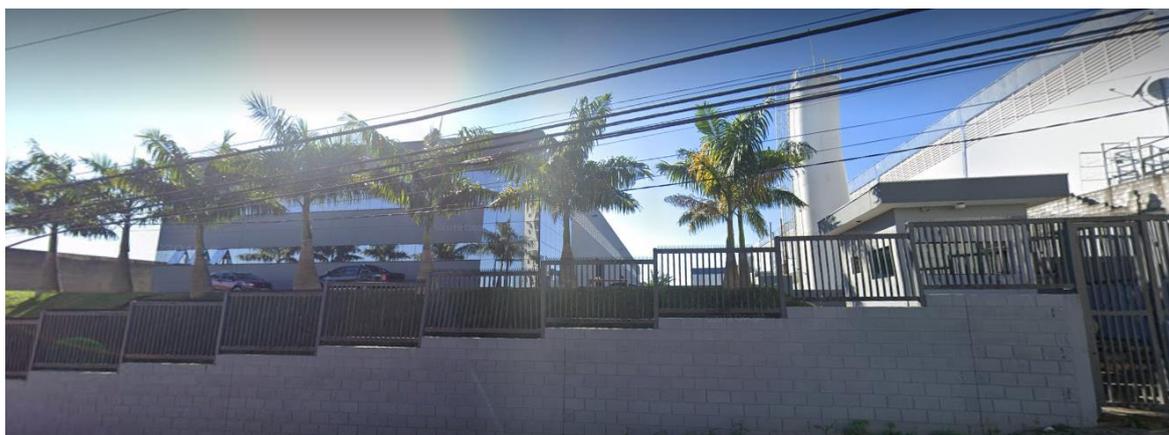


Figura 18: Imagem das instalações da empresa Plast Lucas, localizada em Guarulhos - SP. Fonte: do autor

### 5.1.2 Sulpet

Empresa localizada na cidade de Farroupilha-RS, atua no ramo de reciclagem pós consumo e pós-industrial de PET, PP e PEAD para injeção. A empresa está a 19 anos no mercado, com aproximadamente 100 funcionários em uma área construída de 6.000m<sup>2</sup>, conforme mostrado na Figura 19. Foram coletadas duas amostras corresponde às nomenclaturas PP2A (pós consumo diversos) e PP2B (tampas e rótulos de garrafas).



Figura 19: Imagem das instalações da empresa Sulpet, localizada em Farroupilha - RS. Fonte: do autor

### 5.1.3 Lorenzon

Empresa localizada na cidade de Encantado - RS, atua no ramo de reciclagem com as resinas PEBD, PEMD, PEAD e PP, oriundos de aparas industriais e rejeitos de filmes do processo produtivo. Os principais clientes da empresa são: Mayá Plásticos, Girando Sol, Bertolini, Betanin, Schincariol, entre outros. A empresa recicla 1.000 toneladas de polímeros, onde 400 toneladas são de PP, conforme mostrado na Figura 20. A amostra corresponde a nomenclatura PP3.



Figura 20: Imagem das instalações da empresa Lorenzon, localizada em Encantado – RS. Fonte: do autor

#### 5.1.4 Plaskaper

Empresa localizada na cidade de Fazenda Rio Grande - PR, região metropolitana de Curitiba – PR, Figura 21. A empresa possui o selo nacional de plástico reciclado ABIPLAST, com uma produção mensal de 1200 toneladas, sendo destas 600 toneladas de PP, as quais são oriundas de potes de margarina e iogurte (Figura 22), denominada de modelo A por não apresentar metais pesados sendo um produto de exportação e denominado como PP4A.



Figura 21: Imagem das instalações da empresa Plaskaper, localizada em Fazenda Rio Grande - PR.

Fonte: <http://google.com/maps>



Figuras 22: Matéria-prima (pós-industrial) do modelo A. Fonte: do autor

O segundo tipo de PP é composto por 90% BOPP (embalagem plástica de alimento, pós-industrial) e 10% do modelo A (Figura 23) chamado de modelo B. A amostra corresponde a nomenclatura PP4B.



Figura 23: Embalagens pós-indústria BOPP, do modelo B. Fonte: do autor

### 5.1.5 Plastial

Empresa localizada na cidade de Indaial-SC conforme mostrado na Figura 24, trabalha com PP reciclado oriundo de aparas industriais. A amostra correspondente a esta empresa foi nomeada com a nomenclatura PP5.



Figura 24: Imagem das instalações da empresa Plastial, localizada em Indaial - SC. Fonte: do autor

### 5.1.6 Grupo Cata

A empresa está localizada na cidade de Camaçari – BA (Figura 25) tem como principal produto sacos de rafia, seus rejeitos industriais são reprocessados e vendidos como PP reciclado. A amostra desta empresa corresponde a nomenclatura PP6.



Figura 25: Imagem das instalações da empresa Cata, localizada em Camaçari - BH. Fonte: <http://grupocata.com.br>

## 5.2 ETAPA II – PROCESSAMENTO E REPROCESSAMENTO

### 5.2.1 INJEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS 8 AMOSTRAS SELECIONADAS

Na Etapa II as oito amostras definidas conforme Tabela 1, foram injetadas para a obtenção dos corpos de prova para posterior caracterização e obtenção das quatro melhores amostras para serem novamente processadas e caracterizadas.

#### 5.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 26 é mostrado a curva térmica de DSC da amostra PP2B, onde observa-se a presença de dois eventos endotérmicos cujos picos, um a 130°C e outro a 159°C, possivelmente refere-se a fusão do polietileno e do polipropileno respectivamente, como observado por Madi (2013), que avaliou as propriedades mecânicas e térmicas de uma mistura de polietileno reciclado e polipropileno virgem, onde observou que as curvas de DSC apresentaram dois picos endotérmicos, um a

129°C e outro a 160°C, correspondendo a temperatura de fusão do polietileno e do polipropileno respectivamente.

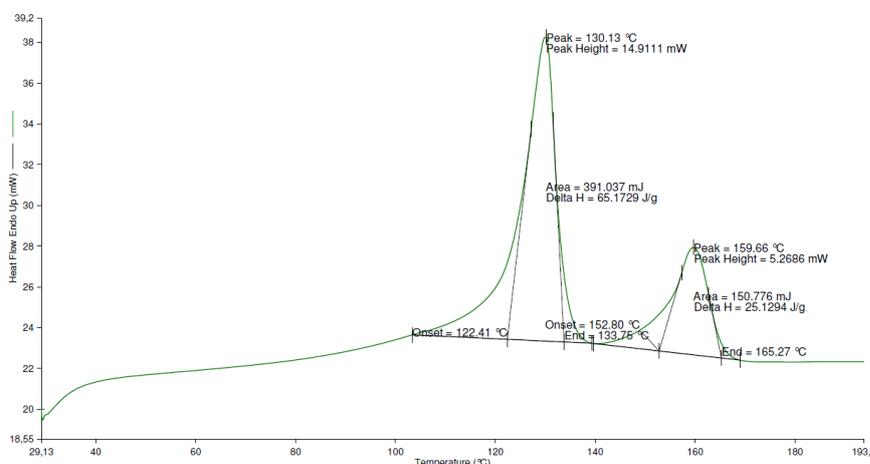


Figura 26: DSC da amostra PP2B

Neste trabalho das 8 amostras analisadas por DSC, 7 apresentaram comportamentos semelhantes a amostra PP2B e só uma amostra (PP6) apresentou apenas um evento endotérmico; os termogramas encontram-se em anexo. Para avaliação das amostras foram utilizados os dados encontrados na Tabela 02.

A Tabela 2 apresentam as propriedades térmicas obtidas por DSC tais como as temperaturas de fusão e de cristalização, além das as entalpias de fusão e cristalização. Observa-se que a amostra PP6, que só apresentou um evento endotérmico correspondente a temperatura de fusão do polipropileno, indicando a ausencia de polietileno. Já as outras amostras apresentaram 2 eventos endotérmicos de fusão, sendo o primeiro no intervalo de 125 a 130°C e um segundo de 160 a 165°C, o mesmo comportamento foi observado por diversos pesquisadores, Madi (2013), Lin e colaboradores (2015), Maddah (2016) e Zamin e colaboradores (2019), os quais estudaram diferentes misturas de polietileno com polipropileno e encontraram os mesmos intervalos de temperatura de fusão e associaram o primeiro pico com polietileno e o segundo com o polipropileno. Rossini (2005) descreve que a adição de polietileno com polipropileno provoca alterações na entalpia de fusão e consequentemente no teor de cristalização, mas não altera a temperatura de cristalização, mesmo fato observado neste trabalho, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Temperaturas e entalpias de cristalização e fusão, assim como o grau de cristalinidade obtidas por DSC das diferentes amostras avaliadas.

AMOSTRA	PE			PP			PE/PP	
	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)
PP1	125,0	4,1	1,4	162,0	61,4	37,2	114,5	82,3
PP2A	129,0	64,7	22,3	160,0	40,2	24,3	112,4	109,3
PP2B	130,0	65,2	22,5	160,0	25,1	15,2	112,7	99,1
PP3	130,0	27,7	9,6	163,0	38,6	23,3	115,9	84,2
PP4A	127,0	3,5	1,2	160,0	67,2	40,6	117,6	80,6
PP4B	126,0	3,2	1,1	159,0	67,3	40,7	117,6	83,0
PP5	126,0	3,5	1,2	165,0	66,6	40,3	116,9	87,8
PP6	-	-	-	164,0	90,9	55,0	115,1	95,0

Através da entalpia de fusão do polietileno com o polipropileno Rossini (2005) propôs um sistema linear para determinar o percentual de polietileno presente na mistura. Zamin (2019) utilizando o mesmo método proposto por Rossini desenvolveu a Equação 4, a qual foi utilizada neste trabalho dando origem a Tabela 3.

$$0,0012x^2 - 0,0133x + 0,2282 = Y \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $Y = (\Delta H_{PE} / \Delta H_{PP})$

Na Tabela 3 se percebe que com exceção da mistura PP6, todas as demais possuem polietileno em sua composição variando de 2,5 a 50% de PE, pois quando se trata de reciclagem mecânica uma vez que os polímeros PP e PE possuem densidades muito próximas o que dificulta a separação, Gonçalves e colaboradores (2019) relatam que a contaminação do polipropileno com o polietileno nem sempre é danosa. Aumnate e colaboradores (2019) observaram que percentuais até 30% de PE na mistura melhoravam as condições de processamento sem grandes perdas na resistência a tração e com o aumento na resistência ao impacto, sugerindo que para a indústria de reciclagem é um fato positivo pois elimina a etapa de separação destes polímeros. As amostras PP2A e PP2B apresentam teores superior de 30% de polietileno, o que possivelmente segundo Aumnate causará prejuízos nas propriedades mecânicas. Alves e colaboradores (2014) quando estudaram misturas de polietileno com polipropileno em teores de 40 e 50%, relataram descontinuidade de fase e perda de resistência mecânica.

Tabela 3: Teores de PE e PP nas diferentes amostras.

AMOSTRA	TEOR PE (%)	TEOR PP (%)
PP1	2,5	88,5
PP2A	39,9	52,9
PP2B	50,3	44,4
PP3	26,3	48,7
PP4A	5,0	48,6
PP4B	5,0	78,9
PP5	21,6	64,1
PP6		92,9

A Tabela 4 apresenta o grau de cristalinidade de todas as amostras, sendo que a amostra PP6 tem um grau de cristalinidade de 55,12% que corresponde somente ao PP (amostra que apresentou somente um pico de fusão). Já as demais amostras apresentaram dois picos de fusão e conseqüentemente foi possível calcular dois percentuais de cristalinidade correspondentes ao PE e ao PP

Tabela 4: Grau de cristalinidade do PE e PP das amostras avaliadas.

AMOSTRA	Grau de cristalinidade(%)		
	PE	PP	PE/PP
PP1	1,41	37,23	38,64
PP2A	22,09	24,33	46,42
PP2B	22,24	15,23	37,47
PP3	9,45	23,36	32,81
PP4A	1,17	40,70	41,87
PP4B	1,09	40,81	41,90
PP5	1,15	40,98	42,13
PP6	-	55,12	55,12

Quando é analisado a cristalinidade das amostras, observa-se que em comparação ao PP sem a presença de PE, houve uma redução da cristalinidade, provavelmente influenciada pela presença do polietileno, o que também foi observado por Aumnate, Rudolph e Sarmadi (2019), os quais associaram a diminuição da cristalinidade ao PE estar agindo como um plastificante dando uma maior mobilidade e difusão do PP na mistura dificultando a cristalização.

Em relação a análise de TGA das amostras avaliadas (PP1, PP2A, PP2B, PP3, PP4A, PP4B, PP5, PP6) verificou-se a presença de dois eventos de perda de massa (anexo 3). O primeiro evento ocorreu entre as temperaturas de 400°C e 500°C,

correspondente a decomposição das poliolefinas (OLIVEIRA e colaboradores, 2013), e no segundo evento de perda de massa em 600°C que pode ser associado a decomposição de carga mineral presente como é o caso de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como descrito por Silva e colaboradores 2013 quando estudaram materiais compósitos com matriz de PP.

Segundo Madi (2013) ao estudar misturas de polietileno e de polipropileno reciclados de diferentes proporções, observou que as curvas termogravimétricas e suas DTGs apresentavam um único estágio de decomposição, o qual se associou por ambos serem poliolefinas, desta forma não sendo possível identificar a perda de massa do polietileno e do polipropileno em dois estágios.

Na Figura 27 é mostrada a curva TG de decomposição e sua DTG da amostra PP4A, onde se observa dois eventos de decomposição e um percentual residual acima de 900°C. Estes dois eventos como comentado acima, podem ser associados a decomposição do polímero (primeiro evento) e o segundo, a decomposição de carga mineral ( $\text{CaCO}_3$ ) e do pigmento “negro de fumo”, pois todas as amostras são da cor preta.

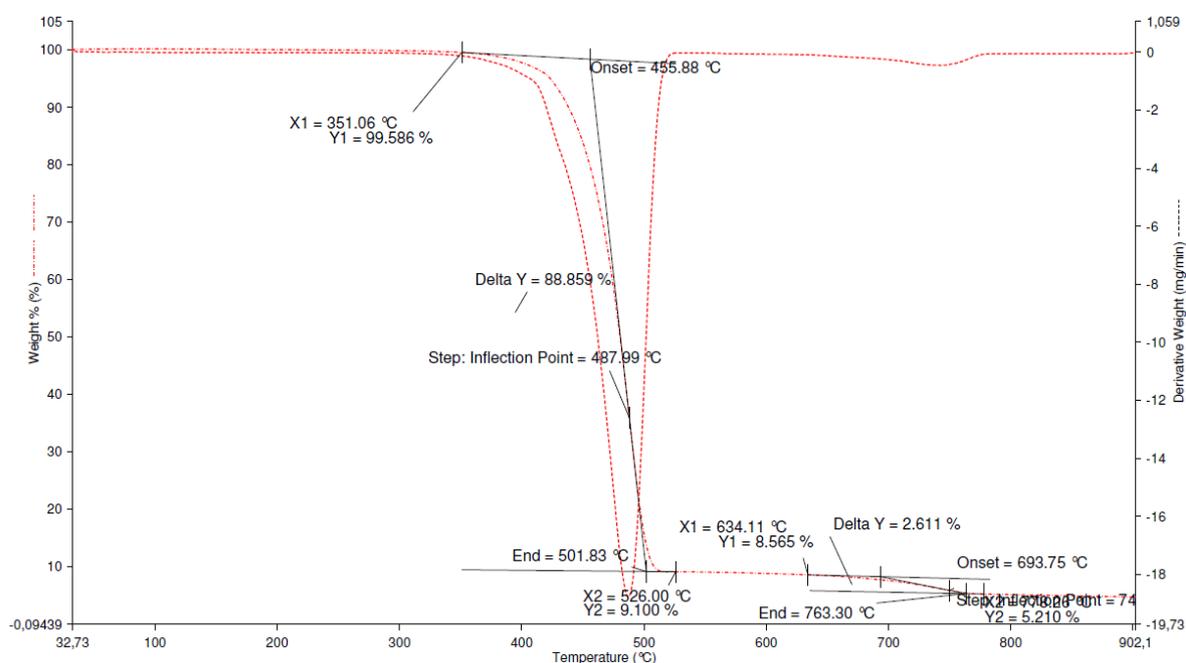


Figura 27: Curvas de TGA da amostra PP4A

A Tabela 5 apresentam os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA), de todas as amostras avaliadas. Observa-se que as temperaturas na primeiro

estágio de decomposição da amostra PP6 é de 20 a 30°C menor do que as demais, isto pode ser atribuído pelo fato que a decomposição térmica inicial do polipropileno apresentam valores menores que as do polietileno, provavelmente devido a metila presente na molécula, como descrito por Thiounn e Smith (2020).

Tabela 5: TGA das diferentes amostras avaliadas.

AMOSTRA	T <sub>onset1</sub> (°C)	T <sub>pico1</sub> (°C)	T <sub>endset1</sub> (°C)	Perda massa 1 (%)	T <sub>onset2</sub> (°C)	T <sub>pico2</sub> (°C)	T <sub>endset 2</sub> (°C)	Perda de massa 2 (%)
PP1	463	486	500	91,72	616	672	698	3,21
PP2A	464	492	643	93,22	643	675	696	3,70
PP2B	456	488	504	95,28	635	683	699	2,98
PP3	444	482	498	86,51	737	700	664	6,77
PP4A	459	486	500	70,48	734	791	812	9,68
PP4B	455	487	501	88,86	693	743	763	2,61
PP5	453	482	493	91,90	669	681	699	6,74
PP6	426	462	477	94,47	626	681	689	3,66

A perda de massa do segundo evento ocorre entre 600 a 700°C e pode estar associado a decomposição da carga mineral (carbonato de cálcio), que conforme Rabello (2002) é utilizado tanto para a redução de custo como para a melhoria das propriedades mecânicas. Para determinar o percentual de carbonato de cálcio presente nas amostras, foi utilizada a perda de massa (do segundo evento) da Tabela 05 e a equação 3. Este cálculo foi obtido através da equação estequiométrica 02, os valores percentuais de carbonato de cálcio, (Figura 28) corresponde aos resíduos após calcinação até 900°C.

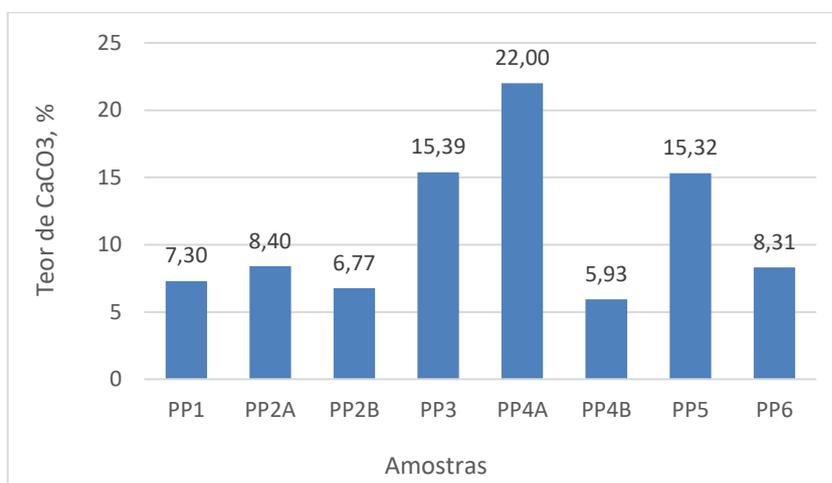


Figura 28: Teor de carbonato de cálcio e resíduos das amostras.

Pereira e colaboradores (2009) utilizaram o método termogravimétrico para determinar a concentração de cálcio em cascas de ovos e utilizaram o intervalo de degradação entre 600 a 700°C para determinar o teor de carbonato de cálcio presente na casca do ovo. Através desta metodologia se obteve os valores correspondentes a Figura 28, onde foi possível perceber que o % do carbonato de cálcio variou de 5 a 22%, o que era esperado pois as amostras são recicladas de produtos comerciais, e segundo Rabello (2000), o carbonato de cálcio é uma carga mineral muito utilizada na indústria de transformação para a redução de custo.

A Figura 29 apresenta os valores da calcinação até 900°C que estão associados a presença do óxido de cálcio (CaO) produto da decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e do pigmento “negro de fumo” como era o esperado, pois as amostras são pretas, conforme Rabello (2000), a decomposição térmica do “negro de fumo” ocorre acima de 1000°C, quando a análise termogravimétrica ocorrer em atmosfera de nitrogênio, a amostra PP4 como se observou na Figura 28, foi a que continha maior teor de  $\text{CaCO}_3$ , logo, também apresentar um maior teor de cinzas, pois as cinzas são a soma do carbonato e do pigmento negro de fumo.

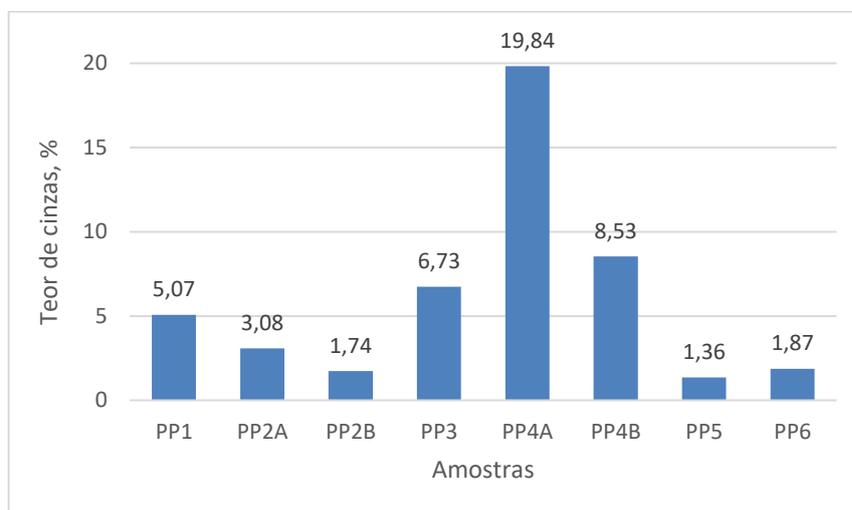


Figura 29: Resíduos após calcinação até 900°C.

### 5.2.1.2 Propriedades Reológicas

Na Figura 30 são apresentados os resultados de MFI das amostras avaliadas. Os valores variam de 2 a 19 g/10min, esta variação não interfere significativamente

nas propriedades do polímero, uma vez que para o processo de injeção valores até 40 g/10min são aceitáveis, mas deve-se ter o cuidado no processamento, ou seja, regulagem de máquina, como observado por Luna e colaboradores (2020) e reforçado por Blass (1988).

Mesmo que a variação do MFI seja grande entre os fornecedores, o que não inviabiliza o processo, a variação é devido as diferentes fontes de coleta do polipropileno reciclado. As amostras PP1 e PP5 apresentaram índice de 13 e 19 g/10min respectivamente, estes valores de fluidez são os maiores por se tratar de aparas industriais oriundas da manufatura de fraldas descartáveis, e segundo Bnelli e colaboradores (2011), a produção de fraldas requer alta fluidez para o material com o objetivo de dar conforto e suavidade ao polipropileno. Já a amostra PP4A, a qual apresentou o menor índice de fluidez 2,3 g/10min, é oriunda dos resíduos industriais das empresas produtoras de baldes e potes de iogurte, sendo composta por 80% de pote de iogurte, os quais são obtidos pelo processo de termoformagem, e segundo Blass (1988), o processo de termoformagem requer polímeros com baixo MFI e com alta aditivação de cargas de reforços, como por exemplo, talco e carbonato de cálcio, os quais provavelmente contribuem para a redução do índice de fluidez. A Figura 28 confirma esse teor de carbonato de cálcio de 20%.

Aumnate e colaboradores (2019), analisaram blendas de PE e PP observaram que as misturas de até 50% em peso de carbonato de cálcio, alteravam a viscosidade dos polímeros e conseqüentemente alterações significativas no MFI com o aumento do teor de carbonato. As demais amostras tiveram um comportamento de índice de fluidez semelhante por se tratar de resíduos industriais, através da Tabela 03 pode-se concluir que o teor de PE na mistura não interferiu significativamente no MFI, conforme Figura 30.

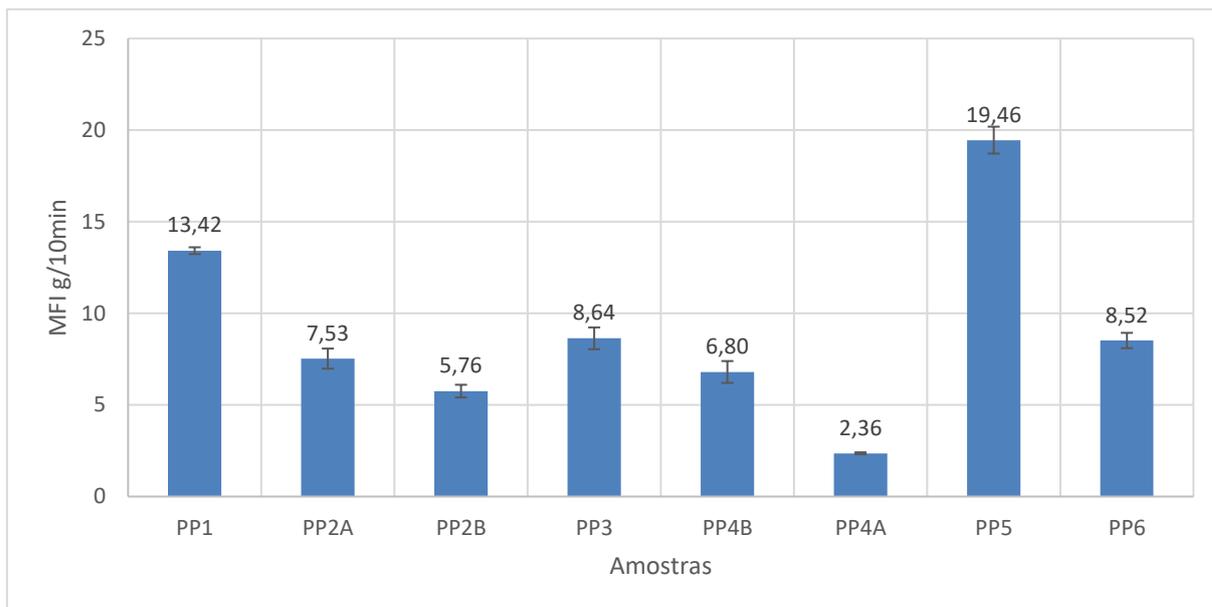


Figura 30: MFI das amostras avaliadas

### 5.2.1.3 Propriedades Mecânicas

Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos do ensaio de tração e as curvas tensão e deformação de todas as amostras avaliadas se encontram no ANEXO 1.

Tabela 6: Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração das diferentes amostras

Amostra	Tensão Máx. (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)
PP1	21,64 ± 0,85	19,15 ± 2,44	232,75 ± 6,65	7,11 ± 0,28	9,40 ± 2,70
PP2A	18,32 ± 0,90	18,06 ± 0,83	209,50 ± 3,78	5,57 ± 0,47	3,57 ± 0,53
PP2B	18,30 ± 0,23	17,38 ± 1,08	203,25 ± 3,50	6,29 ± 0,68	6,83 ± 0,97
PP3	21,36 ± 1,10	21,20 ± 1,07	243,00 ± 3,56	5,63 ± 0,38	6,16 ± 0,67
PP4A	26,16 ± 0,68	10,75 ± 6,43	274,60 ± 4,28	7,17 ± 0,16	48,33 ± 5,91
PP4B	22,64 ± 1,26	6,90 ± 0,42	233,25 ± 5,44	12,73 ± 8,97	41,45 ± 3,02
PP5	22,20 ± 0,68	21,98 ± 0,34	271,33 ± 3,21	4,80 ± 0,39	5,19 ± 0,67
PP6	30,07 ± 0,12	18,65 ± 7,01	315,75 ± 2,63	6,70 ± 0,08	11,95 ± 1,74

Observa-se que o módulo elástico de cada amostra variou de 203 a 315 MPa, como pode ser melhor visualizado na Figura 31. As amostras PP2A e PP2B, PP3 e PP5, são as amostras que contém 39%, 50%, 26% e 21% de polietileno na mistura respectivamente, onde se observa que a amostra com o maior teor de polietileno apresentou o menor módulo elástico, provavelmente devido a presença do polietileno,

o qual tem o módulo elástico menor que o do polipropileno e possivelmente nessas proporções passa a ser a fase dominante da mistura. O mesmo comportamento foi observado por Madi (2013) quando estudou a interferência da adição do polipropileno virgem em diferentes proporções ao polietileno reciclado. Maddah (2016) estudou as características do PP reciclado e concluiu que o polipropileno copolímero, o qual possui um mero de etileno, em comparação ao polipropileno homopolímero, apresentou comportamento semelhante ao observado neste trabalho. Se compararmos os valores do módulo elástico das amostras PP1 até PP5, com o módulo do PP6, observou-se comportamento semelhante ao de Maddah (2016).

A presença de cargas minerais associados ao MFI não podem ser conclusivas quanto sua interferência no módulo elástico, pois as amostras possuem procedências diversas, possivelmente são misturas de diferentes grades de processamento.

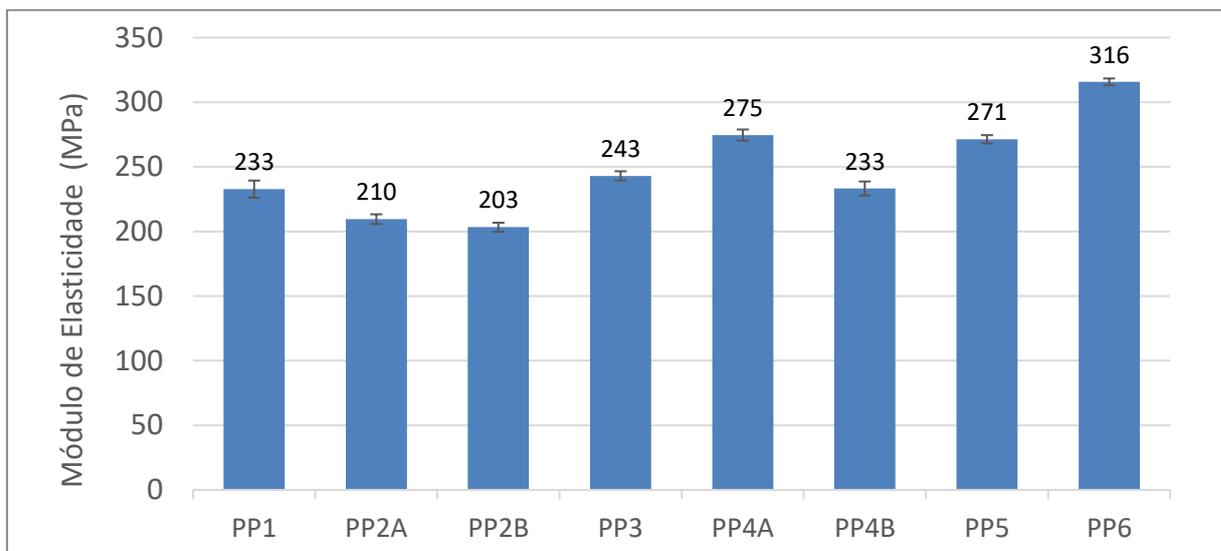


Figura 31: Módulo elástico das amostras avaliadas.

A influência da procedência pode ser observada na Figura 32, pois era esperado que as amostras PP2A e PP2B, PP3 e PP5 apresentassem as maiores deformações, devido a presença de polietileno, o que não ocorreu, possivelmente pela incompatibilidade entre o polietileno e o polipropileno, uma vez que estas amostras foram as de menor percentual de deformação. Já as amostras PP4A e PP4B mesmo contendo polietileno, foram as que apresentaram o maior percentual de deformação 48 e 41% respectivamente. Como relatado por Madi (2013), um teor de até 5% de

polietileno no polipropileno, favorece a deformação na ruptura, neste trabalho pode ser confirmada tal observação, pois além as amostras PP4A e PP4B, a amostra PP1 que contém 2,5% de PE entre as blendas são as que apresentam maior deformação na ruptura, corroborando com o estudo de Madi (2013), o qual relata teores de até 5% de polietileno, favorece a deformação na ruptura.

Quando comparar as três amostras citadas se observa que as amostras PP4 A e B são as que apresentam maior deformação na ruptura, conforme pode ser observado na Figura 32, possivelmente devido a sua origem por ser de aparas industriais e manter um padrão de matéria prima, uma vez que esta amostra é oriunda da empresa Plaskaper, a qual possuem selo de qualidade da ABIPLAST por utilizar apenas potes de margarina e iogurte, o que garante um reciclado homogêneo e com propriedades constantes. Também se observa que a amostra PP6 que contém apenas polipropileno, apresentam deformação na ruptura semelhante ao encontrado no PP homopolímero, de aproximadamente 12%.

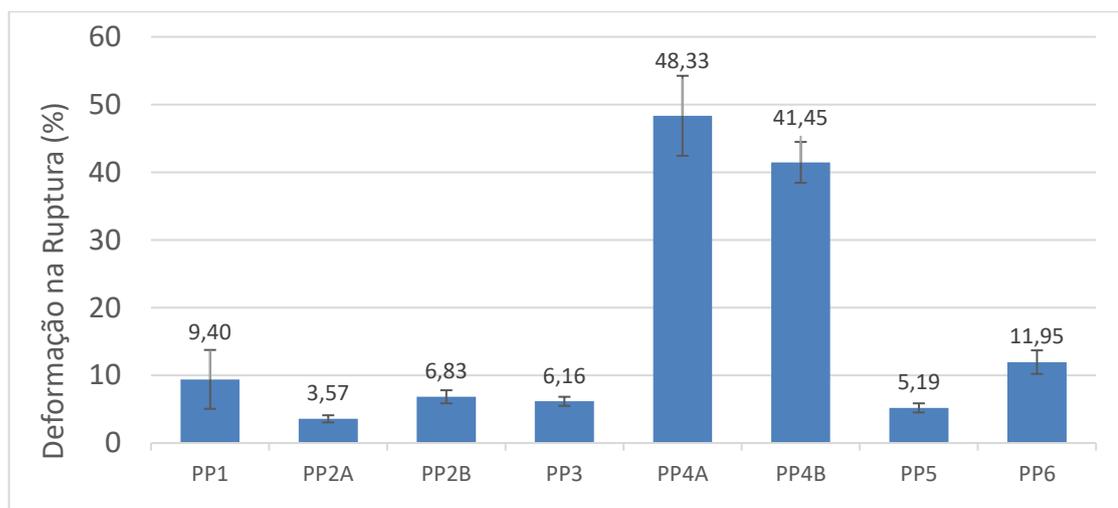


Figura 32: Deformação na ruptura das amostras avaliadas

Na Figura 33 são apresentados os resultados da resistência ao impacto das amostras avaliadas, onde observa-se que a amostra PP2B apresenta a menor resistência ao impacto (11,6 J/m), entre as outras. Como o teor de polietileno presente era de 50%, se esperaria que sua resistência ao impacto fosse melhor, o que não aconteceu provavelmente devido a separação de fase entre os polímeros, pois segundo Alves e colaboradores (2014) observaram tal comportamento em misturas

de PE e PP com teores de PE acima de 30%, devido a imiscibilidade dos polímeros, corroborando com estes resultados, além da mistura PP2B, as misturas PP2A, PP3 e PP5, também apresentaram tal comportamento. Já as amostras PP4A e PP4B, foram as que apresentaram melhores resultados de resistência ao impacto e os menores teores de polietileno presente nas amostras com teor médio de 20% de carbonato de cálcio, o que pode ter contribuído para melhoria desta propriedade. Outro fator importante a relatar é que as amostras PP4 A e PP4B, foram as que apresentaram os menores índices de fluidez e segundo Rocha e colaboradores (2013), os resultados do MFI são inversamente proporcionais a resistência ao impacto, o mesmo observado neste estudo, o que associam ao entrelaçamento entre as regiões cristalinas, aumentando assim a resistência ao impacto.

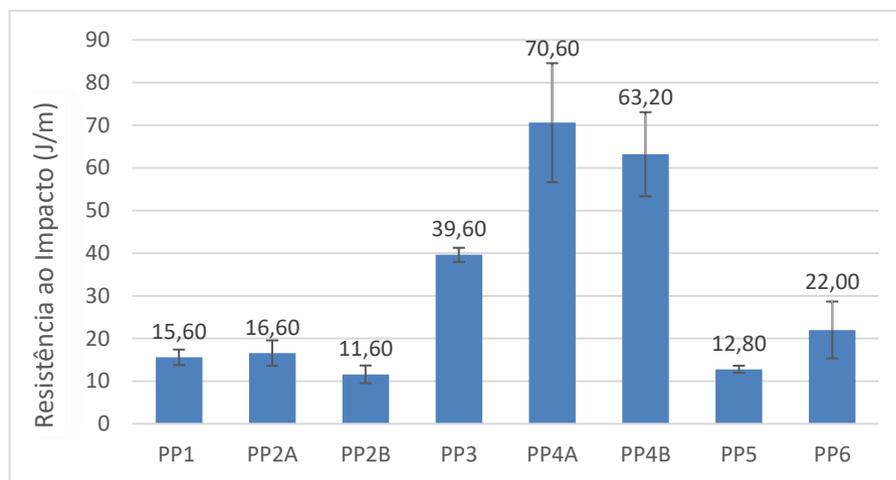


Figura 33: Resistência ao impacto das amostras avaliadas.

Na Tabela 7 é apresentado o resumo dos resultados obtidos na caracterização das diferentes indústrias recicladoras. As propriedades mecânicas das diferentes amostras como esperado apresentaram variações, por se tratar de polipropileno reciclado, das seis amostras, cinco apresentaram contaminação por polietileno, o que interferiu nas propriedades mecânicas como já relatado e confirmado por diferentes autores.

Tabela 7: Resumo das propriedades das oito amostras

	MFI (g/10min)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão Máx. (MPa)	Mód. Elást. (MPa)	Def. Escoamento (%)	Def. na Ruptura (%)	IMPACTO (J/m)	TEOR DE PE (%)	RESÍDUOS ACIMA DE 600°C (%)
PP1	13,42	19,15	21,64	232,75	7,11	9,40	16,00	2,54	5,07
PP2A	7,53	18,06	18,32	209,50	5,57	3,57	17,00	39,92	3,08
PP2B	5,76	17,38	18,30	203,25	6,29	6,83	12,00	50,25	1,74
PP3	8,64	21,20	21,36	243,00	5,63	6,16	40,00	26,33	6,73
PP4A	2,36	10,75	26,16	274,60	7,17	48,33	71,00	5,00	19,84
PP4B	6,80	6,90	22,64	233,25	12,73	41,45	63,00	5,00	8,53
PP5	19,46	21,98	22,20	271,33	4,80	5,19	13,00	21,58	1,36
PP6	8,52	18,65	30,07	315,75	6,70	11,95	22,00	0,00	0,00

### 5.2.2. Seleção das amostras em função do teor de polietileno

Para a sequência do trabalho as amostras foram selecionadas de acordo com a presença de polietileno da seguinte forma: a que não apresentou contaminação de polietileno (PP6), uma com baixo teor de polietileno (PP1), outra com valor próximo a 25% de polietileno (PP3), sendo considerado valor crítico por Madi e colaboradores (2013), e a quarta amostra (PP2B) com 50% de polietileno. Essas amostras foram selecionadas para se ter uma confirmação da influência do polietileno nas propriedades mecânicas no PP reciclado. As quatro amostras foram moídas e injetadas para a obtenção dos corpos de prova e posterior caracterização.

#### 5.2.2.1. Propriedades reológicas após reprocessamento

A Tabela 8 apresenta os resultados de MFI obtidos após as amostras PP1, PP2B, PP3 e PP6, terem sido moídas e re-injetadas, e comparado com os resultados obtidos antes do reprocessamento.

Tabela 8: Valores de Índice de Fluidez das amostras reprocessadas

Amostra	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10min)		
	Antes do reprocessamento	Após o reprocessamento	Variação %
PP1	13,42 ± 0,27	14,45 ± 0,38	7,13
PP2B	5,76 ± 0,25	7,70 ± 0,28	33,70
PP3	8,64 ± 0,31	7,60 ± 0,35	-12,03
PP6	8,52 ± 0,35	7,08 ± 0,29	-16,90

As amostras PP2B e PP3 apresentam altos teores de polietileno, de 50% e 26% respectivamente, se esperaria que ambas tivessem o mesmo comportamento, o que não foi o observado, pois o PP2B aumentou a fluidez em 33% e amostra PP3 obteve uma redução de 12%, possivelmente devido ao tipo de polietileno presente nas amostras, segundo Aumnate e colaboradores (2019), quando houver uma mistura de PP/PE, e esta mistura tiver alto teor de polietileno de alta densidade (PEAD), ocorre diminuição no índice de fluidez, e quando na mistura tiver presença de PEBD, ocorre um aumento no índice de fluidez, devido a possibilidade do PEBD estar atuando como plastificante e o PEAD como reticulante. Na amostra PP1 não se observou alterações significativas no índice de fluidez, possivelmente o pequeno teor de polietileno tenha contribuído para evitar a degradação térmica das moléculas de polipropileno, uma vez que segundo Bonelli e colaboradores (2011), sucessivas etapas de reprocessamento em polipropileno, provocam ligações cruzadas, diminuindo a fluidez do polipropileno, como pode ser observado na amostra PP6.

#### **5.2.2.2 Propriedades mecânicas após reprocessamento**

Os valores de tensão de ruptura obtidos antes e após o reprocessamento das amostras selecionadas, podem ser vistos na Figura 34. Verifica-se que apenas a amostra PP6 que contém somente polipropileno, apresentou decréscimo nesta propriedade, possivelmente devido a ruptura de cadeia causados pela degradação térmica, segundo Kösikova e colaboradores (2010), e Sarantópoulos e colaboradores (2017), destacam que os polipropilenos são sensíveis a degradação oxidativa sob altas temperatura, gerando radicais livres, os quais prejudicam as propriedades mecânicas. Uma vez que a amostra PP6 é proveniente de embalagens de rafia, que segundo Lobo e colaboradores (2016), consideram que embalagens que utilizam tecidos de rafia, são embalagens de baixo custo e de rápido ciclo de vida, normalmente são aditivadas apenas com anti-fibrilante, desta forma, o reprocessamento pode ter causado a perda da resistência observada por degradação oxidativa. As demais amostras não apresentaram variações significativas, estando dentro do limite de variância.

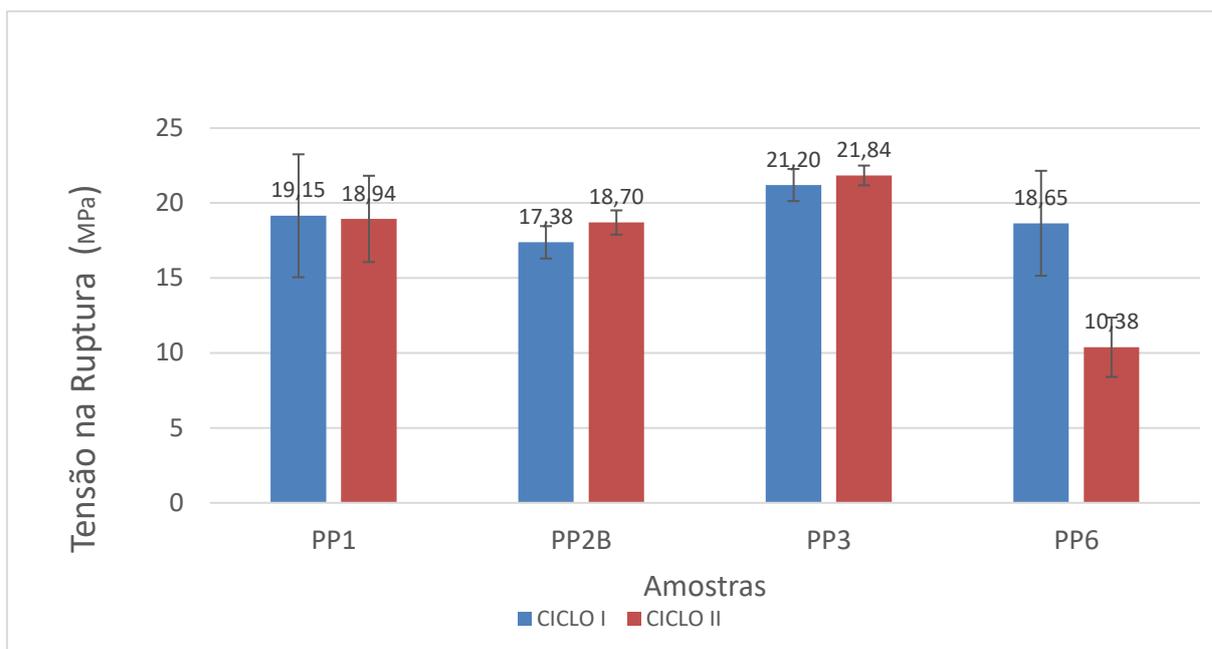


Figura 34 – Tensão de ruptura antes e após reprocessamento das amostras avaliadas

As Figura 35 e 36, apresentam os resultados de Tensão Máxima da Ruptura e Módulo Elástico respectivamente, onde se observa que não ocorreram variações significativas em ambas as propriedades. Mas se observarmos a variação na tensão máxima e na deformação na amostra PP6, se percebe que, antes e após o reprocessamento as variações de ambos os fatores são de aproximadamente de 50%, provavelmente devido a ruptura na cadeia polimérica devido a degradação térmica. Já o módulo elástico apresentou variações em torno de 10%, o que provavelmente pode estar associada ao movimento das estruturas poliméricas (DE PAOLI, 2009), facilitado pela cisão das cadeias poliméricas, devido a degradação térmica devido ao reprocessamento.

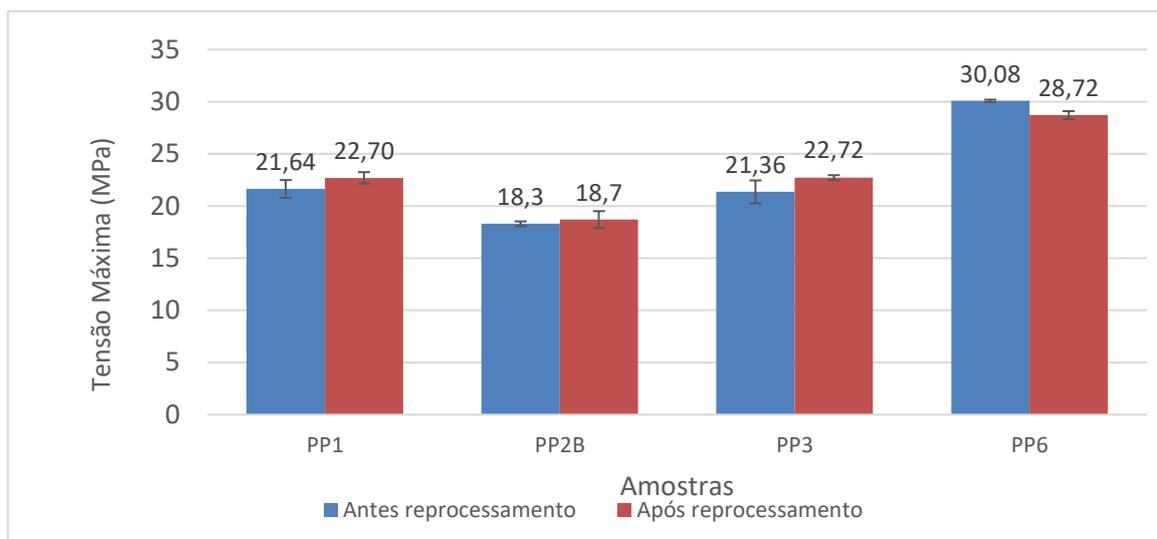


Figura 35 – Tensão máxima no reprocessamento das amostras avaliadas

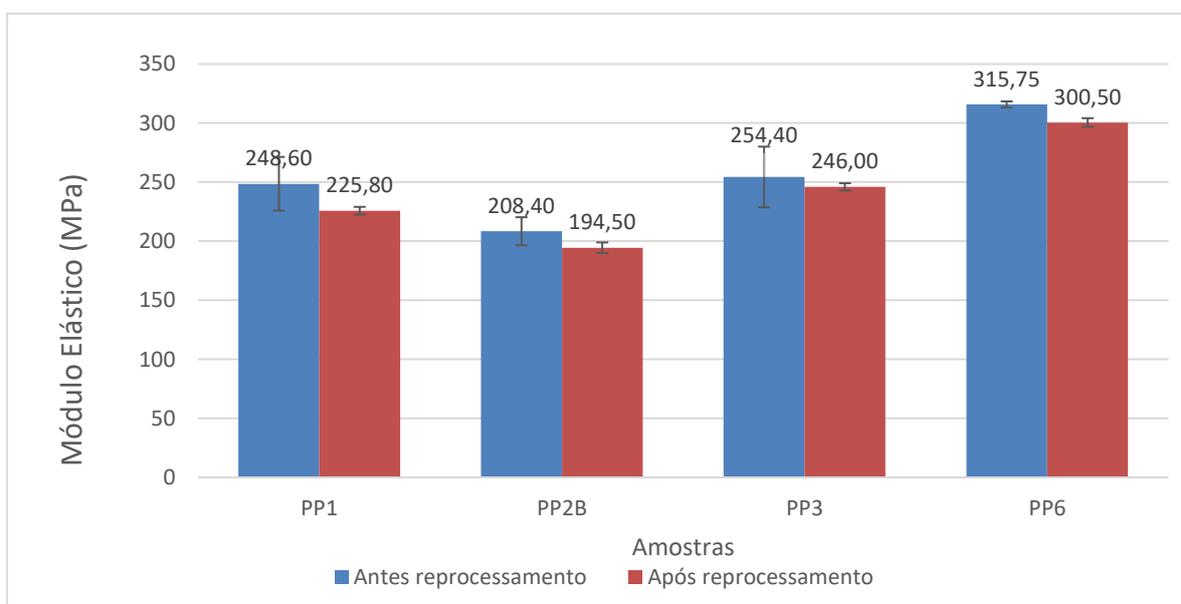


Figura 36 – Módulo elástico no reprocessamento das amostras avaliadas.

Na Figura 37, são apresentados os resultados de deformação no escoamento, onde não ocorreram variações expressivas, mas se percebe que a deformação no escoamento foi levemente maior após o reprocessamento, provavelmente devido a ruptura de cadeias pela ação do cisalhamento e da temperatura, facilitando o escoamento entre moléculas, caracterizando a degradação como relatado por Singh, Sharma (2008) e Rabello e White (1997). Reis e colaboradores (2013) também descrevem que, a presença de negro de fumo pode alterar o escorregamento entre

cadeias de alguns polímeros, atuando como um plastificante, como relatado por Sanchez e Felisberti (2000) que ao estudarem a influência da degradação fotooxidativa influenciadas pelo do negro de fumo nas propriedades mecânicas, observaram que a influência do negro de fumo no alongamento na ruptura aumentou em 20% em resina de polipropileno, e associaram este fato ao negro de fumo promover o escorregamento entre as cadeias poliméricas atuando como um pseudo plastificante.

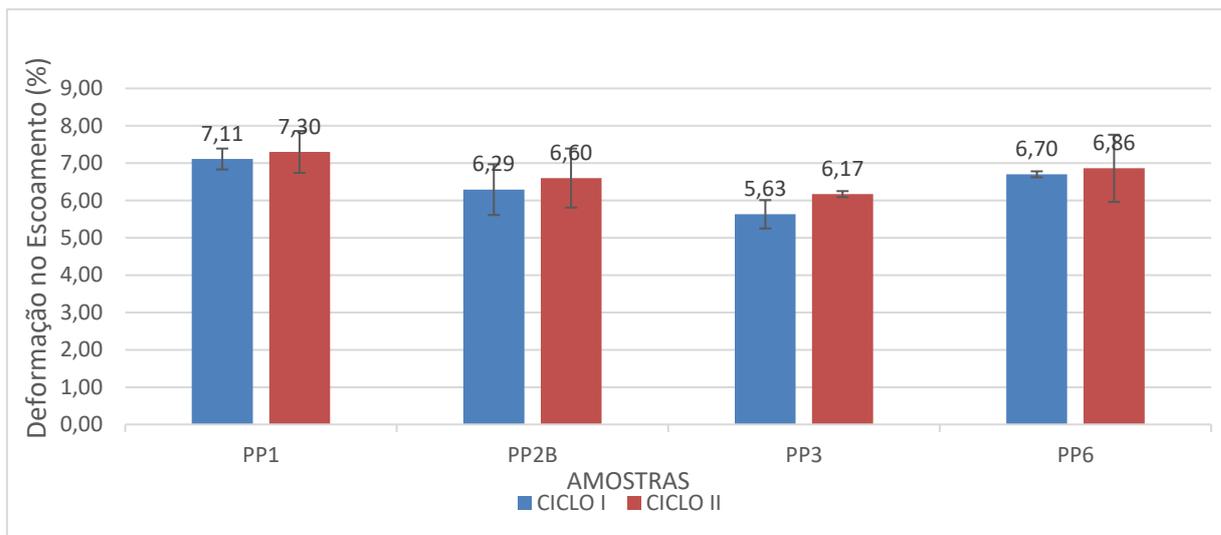


Figura 37 – Deformação no escoamento no reprocessamento das amostras avaliadas.

Na Figura 38, tem-se os valores de deformação na ruptura, onde se esperava que as amostras PP2B e PP3, por terem altos teores de polietileno, apresentassem uma deformação maior que as amostras PP1 e PP6, o que não ocorreu, provavelmente devido a separação de fase entre o PP e PE. Madi (2013) avaliou as propriedades mecânicas com 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa de polietileno em amostras de polipropileno; e observou que a mistura com 5% teve um aumento na deformação, com formação de “pescoço”, como foi observado no ensaio da amostra PP1; mas as amostras PP2B e PP3 com 50% e 25% de PE, respectivamente, conforme Tabela 3, apresentaram uma ruptura sem formação de pescoço e com diminuição na deformação, a isto se associou a possível presença de duas fases na mistura, uma de polietileno e outra de polipropileno.

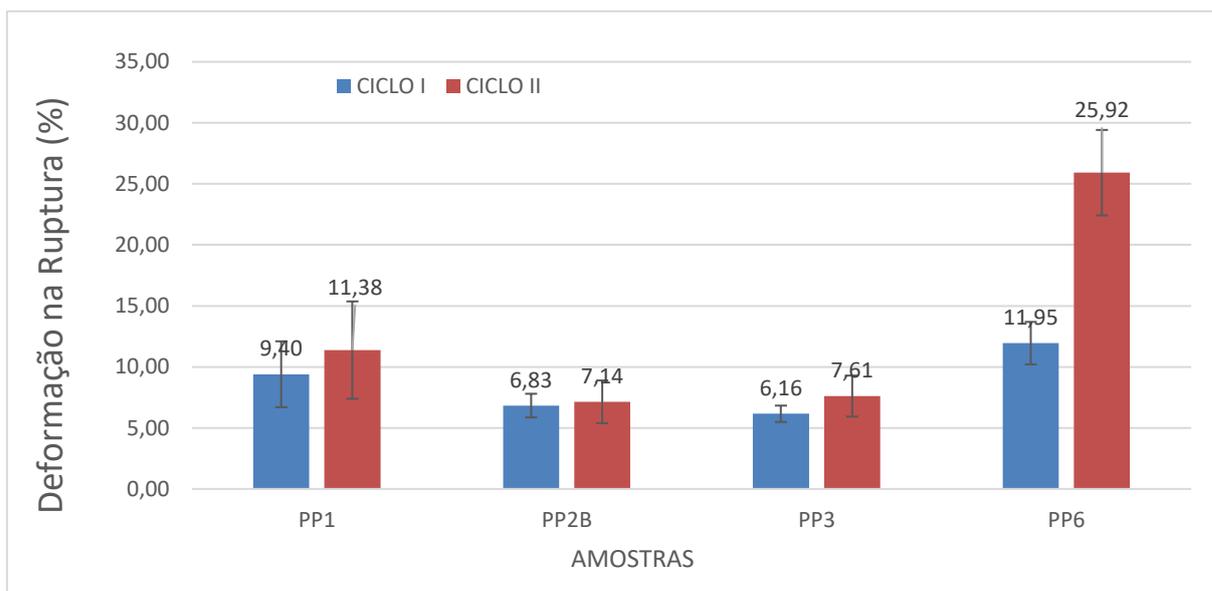


Figura 38 – Deformação na Ruptura no reprocessamento das amostras avaliadas.

A resistência ao impacto após o segundo processamento, em todas as amostras diminuiu, provavelmente devido a degradação sofrida durante o reprocessamento. Na Figura 39 se observa que a amostra PP3 sofreu uma mudança brusca, provavelmente devido a presença do polietileno, o que também se esperaria na amostra PP2B, mas como relatado por Aumnate, Rudolph e Sarmadi (2019), se o polietileno for de alta ou de baixa densidade, pode interferir nas propriedades mecânicas de formas diferentes como foi observado. Já a amostra PP6 teve um comportamento característico dos polipropilenos, que a cada reprocessamento, ocorre o processo de degradação progressiva devido as altas temperaturas de processamento associadas ao oxigênio presente durante o processamento, como descrito por Santana e Gondim (2009).

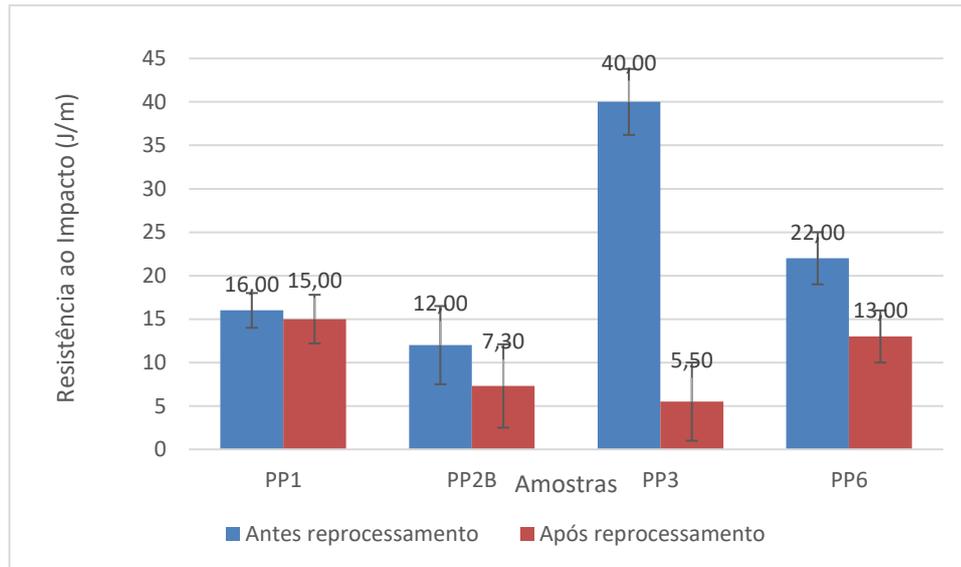


Figura 39 – Resistência ao Impacto no reprocessamento das amostras avaliadas.

### 5.2.2.3. Conclusão Etapa II

As amostras PP1, PP2B, PP3 e PP6 foram moídas, reprocessadas e avaliadas com o objetivo de avaliar a influência do reprocessamento nas misturas de PP/PE em comparação com o PP sem a presença de PE. Após avaliação, foi possível perceber que um pequeno percentual de polietileno em torno de até 5%, o qual possivelmente atua positivamente nas propriedades mecânicas do polipropileno, que foi possível comprovar nos estudos realizados. Desta forma, se optou por utilizar a amostra PP1, na Etapa III por ela apresentar um teor de 2,5% de polietileno na mistura, o que contribuiu para se ter menores variações nas propriedades mecânicas avaliadas.

## 5.3 ETAPA III – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADITIVO ANTI-OXIDANTE E AGENTE TENACIFICANTE NO RECICLADO

Na terceira etapa, os corpos de prova da amostra PP1, por apresentar menor variação ou perda de propriedades mecânicas nas Etapas I e II, estes corpos de prova foram moídos e divididos em dois grupos, onde o primeiro grupo foi reinjetado e colocado em envelhecimento acelerado. O segundo grupo foi aditivado com um agente antioxidante na proporção de 2%, também foi acrescentado um agente tenacificante nas proporções de 5, 10 e 15%, valores estes recomendados pelo

forneceador, os dois aditivos foram adicionados na forma de *marterbach* durante o processo de reinjeção para não ocorrer interferência de uma extrusão. Estes corpos de prova também foram submetidos ao ensaio de envelhecimento acelerado. Todas as amostras dos dois grupos permaneceram por 144 horas em câmara UV e posteriormente foram avaliadas por: MFI e propriedades mecânicas de tração e impacto.

Na Tabela 9 pode ser observado que após o novo ciclo de injeção, a amostra apresenta degradação, possivelmente devido a ação do cisalhamento a altas temperaturas e presença de oxigênio, como descrito por Santana e colaboradores (2009), conforme era esperado.

Tabela 9: Valores de tração das amostras PP1 após três ciclos de injeção sem aditivação.

CICLO	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão Máx. (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)
I	17,58 ± 4,10	21,64 ± 0,86	252,60 ± 22,77	11,45 ± 0,46	17,09 ± 5,71
II	18,94 ± 2,82	22,70 ± 0,55	225,80 ± 3,27	11,76 ± 0,91	19,79 ± 4,76
III	14,82 ± 4,40	21,75 ± 1,58	492,50 ± 23,40	10,15 ± 0,25	20,05 ± 5,08

Na Figura 40 é apresentado os resultados da resistência ao impacto onde observa-se um aumento, o que pode indicar a presença de polietileno de alta densidade na mistura, e este ter provocado a reticulação das cadeias poliméricas que sofreram degradação durante o processamento, fator este observado por Aumnate, Rudolth e Sarmadi (2019). Mesmo apresentando este problema, GONÇALVES e colaboradores (2019), descrevem que o polipropileno, por ser um dos polímeros mais utilizados atualmente, possui um grande potencial para reciclagem, a fim de se ter um sentido econômico e ambiental. Após os resultados obtidos, a opção da utilização de um aditivo anti-oxidante e um agente tenacificante, faz-se necessário para uma nova avaliação da amostra.

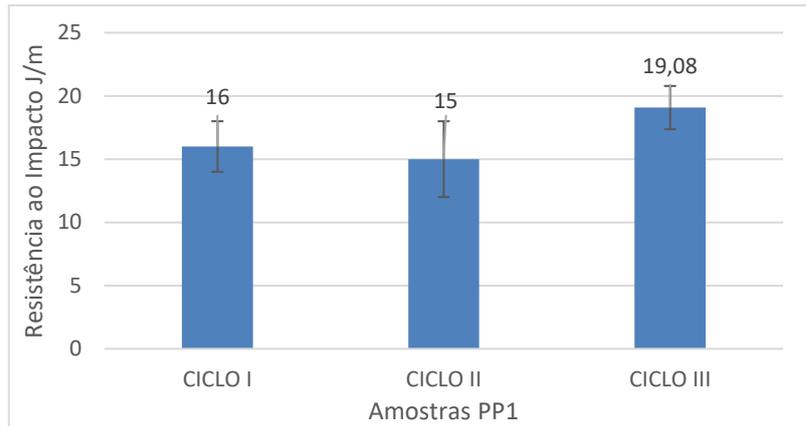


Figura 40: Valores de resistência ao impacto das amostras PP1 após três ciclos de injeção sem aditivação.

Na Figura 41 tem-se os resultados de MFI da amostra PP1 após três ciclos de reprocessamento, pode-se notar que a fluidez da amostra não variou significativamente, mesmo apresentando no segundo ciclo um leve aumento da fluidez, em torno de 4%, como esta análise é dependente do modo de operação e a variação foi de 1 g/10min. Segundo Reis e colaboradores (2013), o aumento do MFI em polímeros reciclados pode sofrer influência de vários fatores, tais como: percentual de negro de fumo, contaminação da amostra, tempo de exposição de temperaturas altas, cisalhamento, dentre outros, e um desvio de até 5% entre amostras é considerado normal.

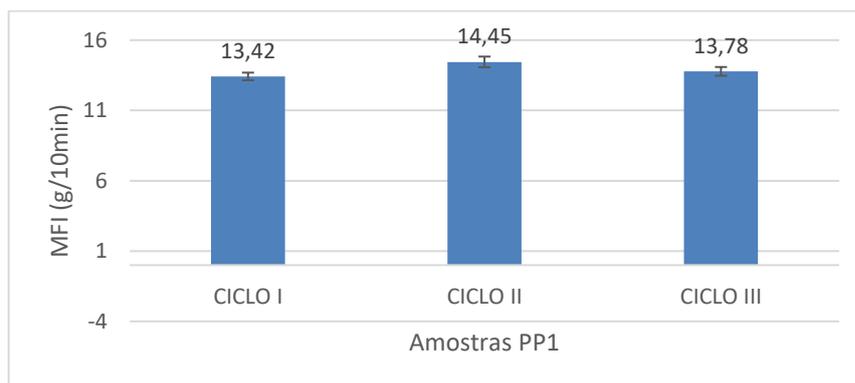


Figura 41 – Valores de MFI dos três ciclos de processamento da amostra PP1.

Após os três ciclos de processamento, a amostra PP1 foi submetida a uma análise termogravimétrica, onde não se percebe alterações no comportamento térmico desta amostra, como pode ser observado na Tabela 10, nos diferentes

eventos térmicos, os percentuais de perdas de massa nos dois estágios permanecem inalterados, evidenciando que não se tem evolução de voláteis na amostra.

Tabela 10: Valores TGA das amostras PP1 dos três ciclos de processamento sem aditivação.

AMOSTRAS PP1								
PP1 em cada CICLO	T on set (°C)	T méd (°C)	T end set (°C)	massa 1 (%)	T on set (°C)	T med2 (°C)	T end set (°C)	massa 2 (%)
I	449	482	498	92,77	641	702	704	3,85
II	444	482	497	91,80	605	698	701	3,64
III	449	483	499	93,06	638	702	716	2,68

Como proposto a amostra PP1 foi aditivada e submetida a 144 horas de radiação ultravioleta e umidade, simulando o envelhecimento acelerado da amostra, para posterior análise. A Figura 42 apresentam os resultados obtidos dos índices de fluidez das amostras com e sem aditivação, antes e após o envelhecimento. Percebe-se que o MFI apresentou variação acima de 5% somente na amostra aditivada com 15% do agente tenacificante, e que o anti-oxidante não alterou o MFI. De esta forma atribui se o aumento da fluidez ao agente tenacificante.

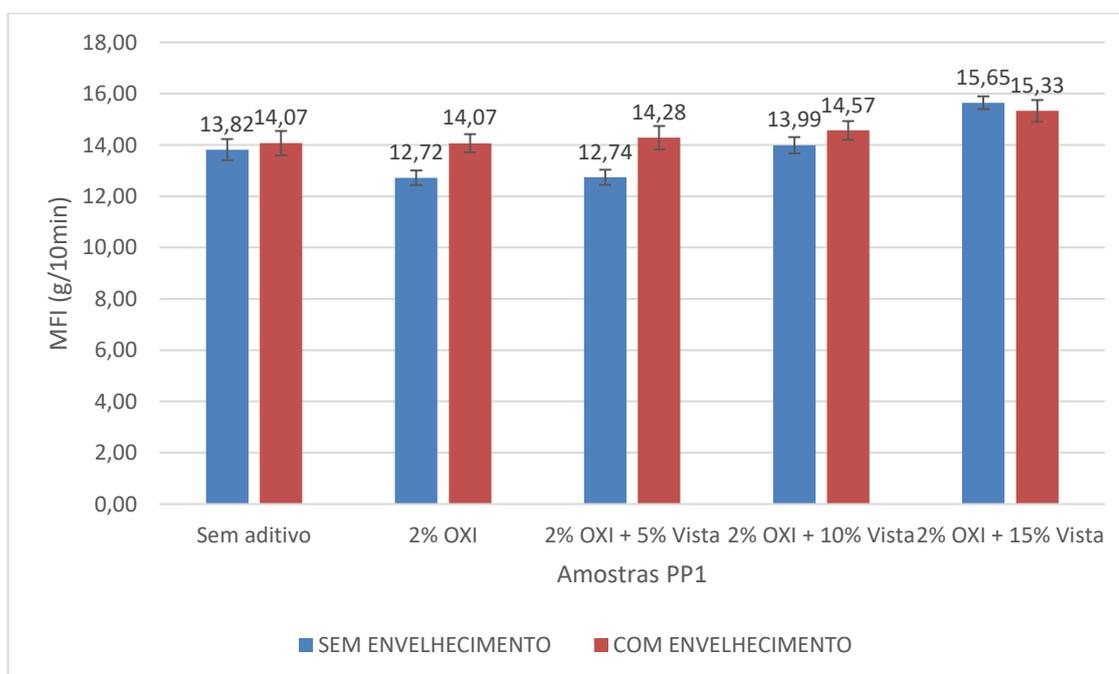


Figura 42 – Valores de MFI dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.

Na Figura 43, quando se analisa a adição do agente tenacificante, percebe-se que o mesmo provocou a redução da tensão de ruptura, antes e após o

envelhecimento, sendo que após o envelhecimento, se observa que os teores de 10 e 15% tiveram as maiores quedas na tensão de ruptura, possivelmente o agente tenacificante atuou como um absorvedor da radiação ultravioleta, e com isso, ocorreu sua degradação e conseqüentemente a diminuição da resistência mecânica das amostras. Segundo Rabello (2000) a adição de uma poliolefina elastomérica pode ser benéfica com agente tenacificante, mas deve-se ter o cuidado que esta poliolefina não sofra degradação por radiação ultravioleta, ou degradação térmica, neste caso é recomendado a adição de um agente antioxidante para proteção. Mas como observado na Figura 42, a adição do antioxidante não teve o resultado esperado de proteção, possivelmente devido a combinação dos antioxidantes não ser a ideal para este caso.

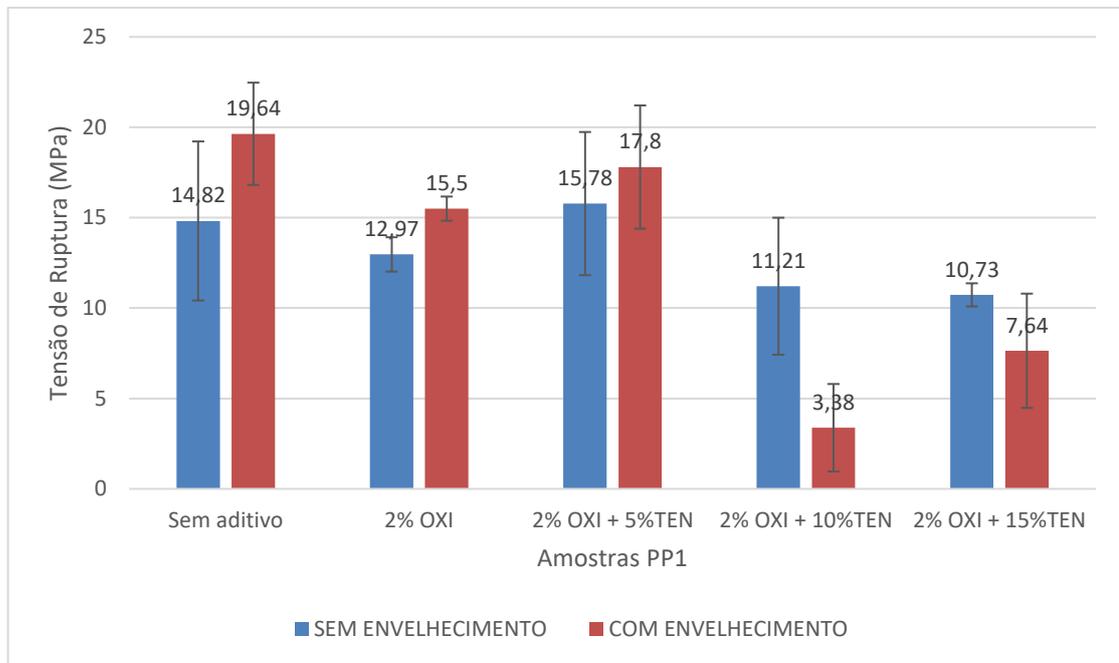


Figura 43 – Valores de tensão de ruptura dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.

A tensão máxima é definida como a máxima resistência do material antes do escoamento, e se observa na Figura 44 que as alterações nas amostras antes e após envelhecimento, ocorrem após a adição de 10 e 15% do agente tenacificante, como era o esperado, segundo De Paoli (2009) o agente tenacificante melhora as propriedades do escoamento quando o mesmo está aderido na matriz polimérica, o que pode ser observado neste estudo onde a adição do agente tenacificante provocou a redução do módulo elástico mostrada na Figura 45 e aumento na deformação de

escoamento mostrada na Figura 46, como era o esperado. Também se observa que o agente tenacificante com as proporções de 10 e 15% aumentaram o percentual de deformação na ruptura mostrada na Figura 47. Pereira (2019), ao adicionar um agente tenacificante em uma amostra de polipropileno, observou que com o aumento do percentual deste agente, as propriedades mecânicas da mistura em relação ao polipropileno puro, apresentavam variações semelhantes as obtidas neste trabalho, desta forma pode-se evidenciar que quando necessitamos de maior elasticidade do polipropileno, a adição do agente tenacificante é benéfica, corroborando com Rabello (2000), que indica a adição de um agente tenacificante a polímeros quando se deseja maior flexibilidade.

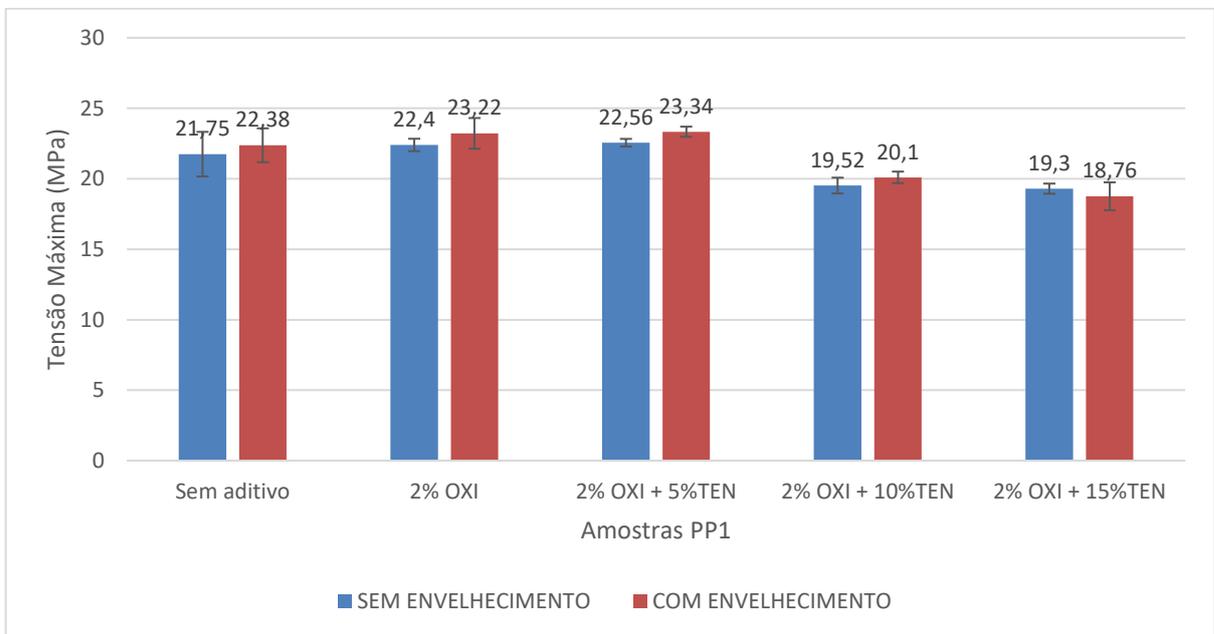


Figura 44 – Valores de tensão máxima dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivação.

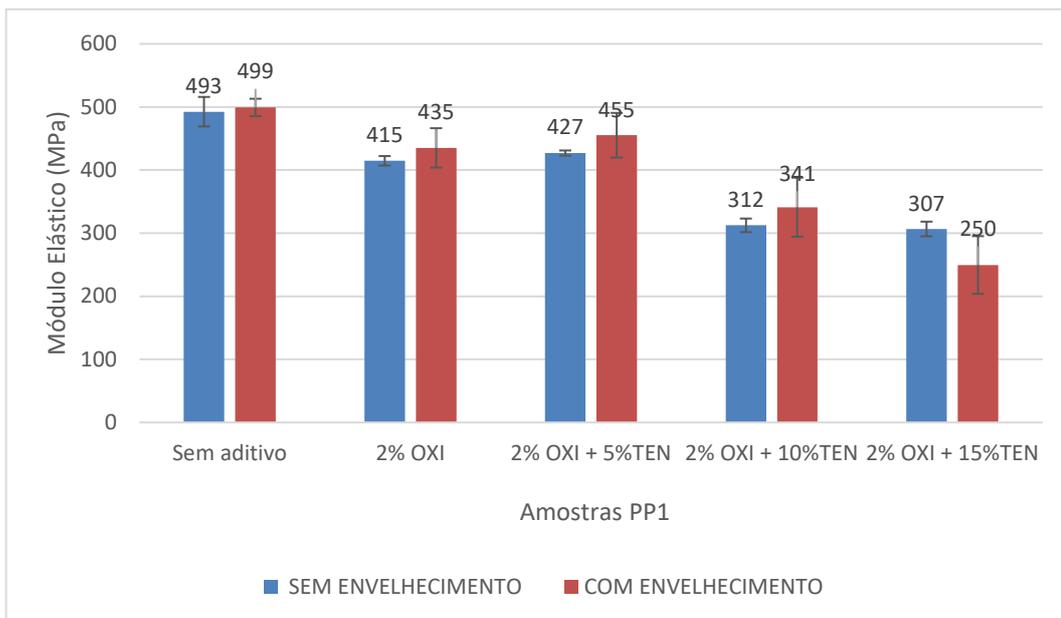


Figura 45 – Valores de módulo elástico dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.

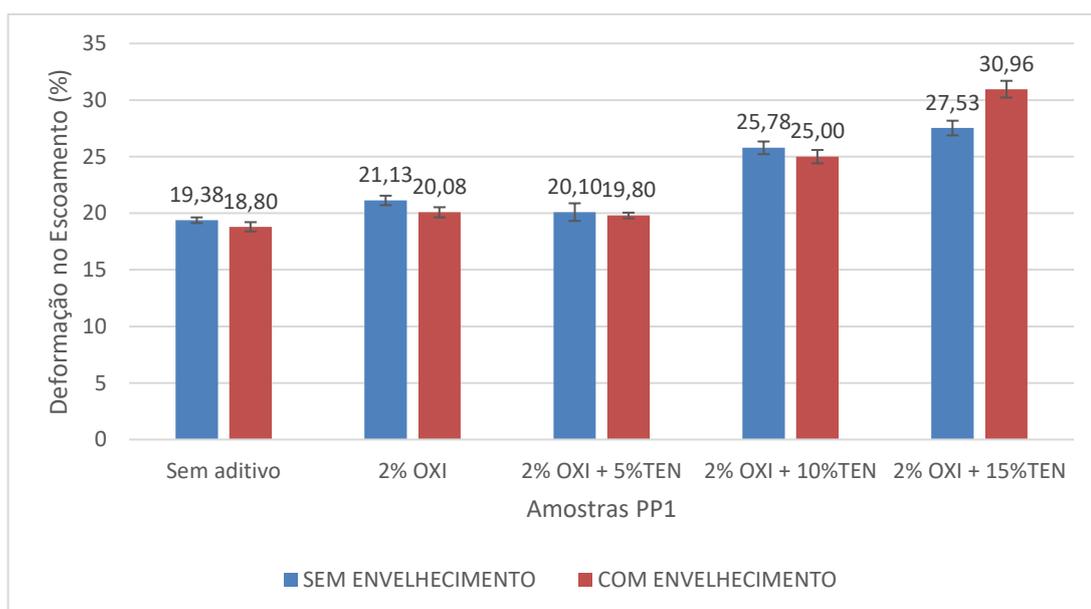


Figura 46 – Valores de deformação no escoamento dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.

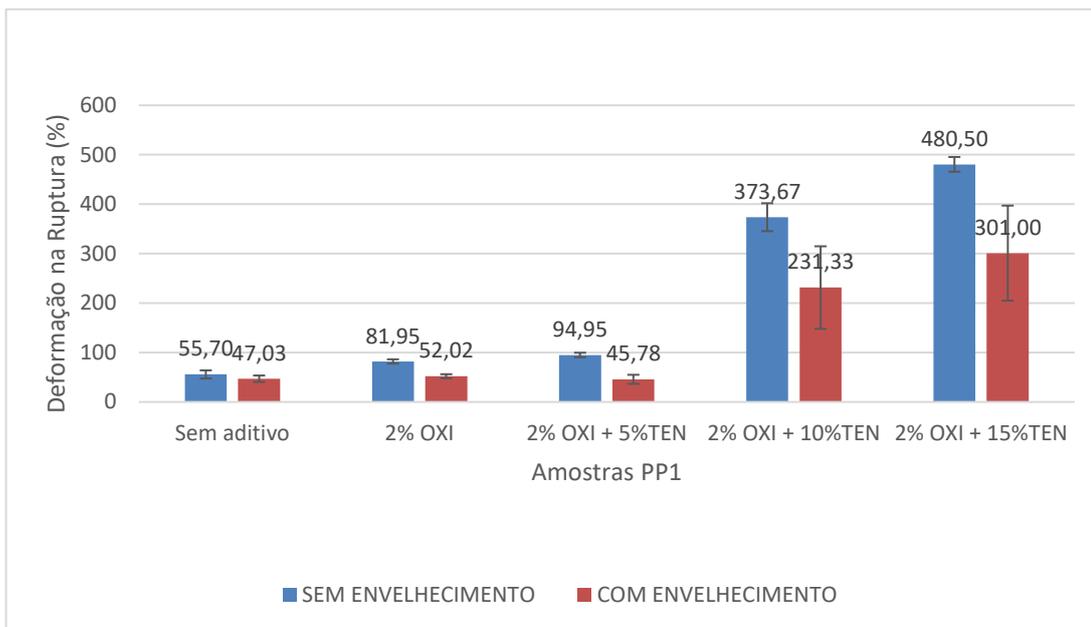


Figura 47 – Valores de deformação na ruptura dos três ciclos de processamento da amostra PP1, com e sem aditivo.

A adição do agente tenacificante na amostra PP1, teve como objetivo aumentar a resistência ao impacto, como pode se observar na Figura 48 antes e após o envelhecimento, todas as amostras que foram adicionadas o agente tenacificante se observou o comportamento de melhoria da resistência ao impacto, mas não com a eficiência esperada, uma vez que todas as amostras apresentaram uma perda significativa após o envelhecimento, o que não era esperado, pois ao se adicionar o antioxidante se esperaria que o mesmo atuasse como protetor térmico e anti-uv, o que não ocorreu, e pode ser observado que sua adição prejudicou o desempenho da amostra, possivelmente o antioxidante pode ter reagido com algum outro aditivo presente nas amostras e desconhecido, uma vez que, se este utilizando polipropileno reciclado.

Segundo Pereira e colaboradores (2020), ao adicionar um agente tenacificante, ocorre uma interferência nas propriedades mecânicas e ópticas do polipropileno, onde a proporção utilizada interfere significativamente nas propriedades mecânicas. Dependendo do tenacificante, é necessário a utilização de um agente compatibilizante entre a matriz polimérica e o agente tenacificante para se ter o ganho da resistência mecânica desejada, caso contrário o agente tenacificante pode atuar como uma outra funcionalidade de aditivo. No presente estudo se observa que as misturas contendo o agente tenacificante perde a propriedade de resistência ao impacto após serem

envelhecidas, como era o Figura 48, mas ao compararmos a resistência ao impacto após o envelhecimento da amostra pura com a aditivada, se observa um ganho na resistência ao impacto, possivelmente o agente tenacificante atuou como um absorvedor da radiação, um agente nucleante corroborando com os estudos de PEREIRA e colaboradores (2020) e também fato semelhante foi observado por AMARAL e colaboradores (2009).

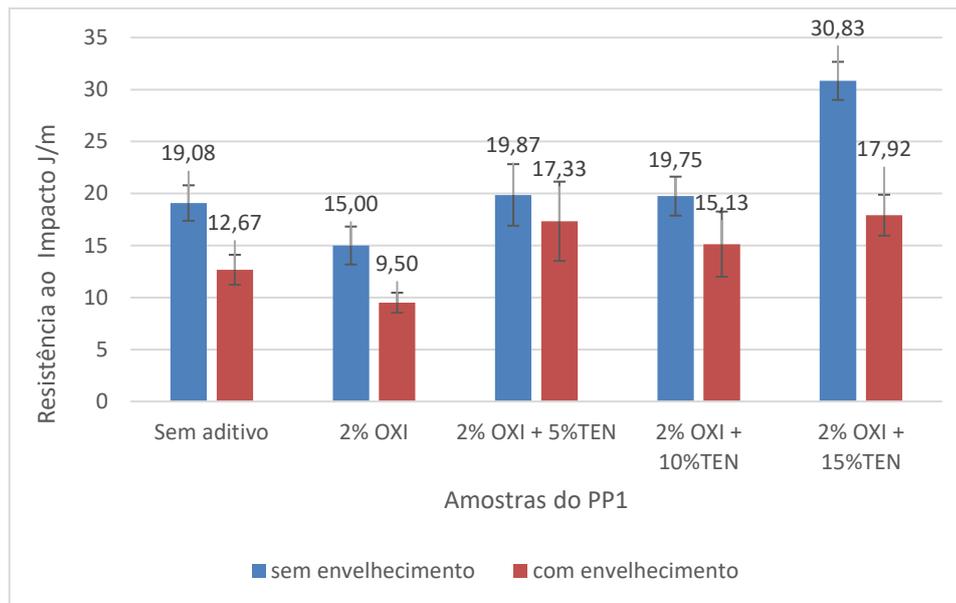


Figura 48 – Valores de resistência ao impacto das amostras avaliadas, com e sem aditivo.

## 6. CONCLUSÃO

Sete amostras de PP reciclado apresentaram contaminação ou mistura de polietileno, com teores de PE variando de 2,5 a 50% > a partir dos dados obtidos se observou que teores de PE acima de 20 % apresentaram perdas nas propriedades mecânica. Quanto ao MFI, não foi possível se obter uma conclusão referente a presença do PE, pois como as amostras são provenientes de material reciclado com *grades* diferentes, variando o MFI entre 2,36 a 19,1 g/10 min.

As amostras quando submetidas aos ensaios de termogravimétricos apresentaram resíduos após calcinação com teores de 2 a 8%, com exceção da amostra PP4A que apresentou 19%, evidenciando a possível presença de carga mineral, o que era esperado uma vez que PP reciclado é proveniente de resíduos urbanos.

As amostras PP1, PP2B, PP3 e PP6 foram escolhidas para sequência do trabalho com base no teor de PE presente nas amostras que continha 2,5; 50; 26 e 0% de PE respectivamente.

Das 4 amostras reprocessadas, as amostras PP3 e PP6 apresentaram redução do MFI enquanto as amostras PP1 e PP2B apresentaram aumento no MFI, indicando que a presença de PE, não foi fator decisivo para alteração do MFI que estava associado a possível degradação das cadeias poliméricas do PP. Já na resistência a tração x deformação não se observou alterações significativas nas amostras que apresentaram misturas de PP/PE, mas a amostra que continha somente PP apresentou perda nas propriedades de tração.

Na resistência ao impacto, das 4 amostras estudadas na segunda etapa se observa que a presença de 2,5% de PE, na amostra PP1 não apresentou variação desta propriedade e as demais amostras após o reprocessamento apresentaram perdas significativas desta propriedade, indicando que o PE no % de 2,5 atuou como um estabilizante térmico.

Para a etapa III se escolheu a amostra PP1 por não apresentar menores perdas de das propriedades na etapa II, nestas amostras foram adicionados um agente

tenacificante e um antioxidante. O antioxidante na proporção de 2% não teve o efeito de proteção a radiação UV, já a ação do agente tenacificante se mostrou eficiente, pois com o aumento do agente tenacificante se observou melhor resistência ao impacto, maior alongação na ruptura, queda do módulo elástico e se observou que o agente tenacificante em conjunto com antioxidante melhoraram a resistência a radiação UV.

Finalmente conclui-se que o PP reciclado proveniente de resíduos urbanos vendido em diferentes regiões do Brasil, apresentam contaminação com polietileno, demonstrando que a separação destes dois polímeros é difícil devido suas características físico-químicas serem semelhantes. A presença de PE no percentual de 2,5% apresentou a melhor resistência ao reprocessamento contínuo.

**Sugestão de trabalhos futuros:**

Avaliar a influência do PE nas amostras de PP com reprocessamentos completos, ou seja, extrusão seguido de injeção a cada ciclo, para se ter um ambiente mais agressivo, também adicionar outros antioxidantes para comparar com os resultados obtidos com o antioxidante Irganox® B215, que não foi eficiente neste estudo.

## 7. REFERÊNCIAS

ALVES, A. L.; MÄHLMANN, C. M.; LAWISCH, A. A.; KIPPER, L. M.; LÓPEZ, DIOSNEL, A. R. Análise de blendas compostas por resíduos de polipropileno (PP) e polietileno (PE).

AMARAL, F.; MANZUR, L.; LOPES, R.; PEZZIN, A.; SCHNEIDER, A. Estudo da degradação de embalagens plásticas oxidodegradáveis expostas ao envelhecimento acelerado. In: 10th Congresso Brasileiro de Polímeros. 2009.

AUMNATE, Chuanchom; RUDOLPH, Natalie; SARMADI, Majid. Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behaviors. *Polymers*, v. 11, n. 9, p. 1456, 2019.

BARBOZA, Ana CR; DE PAOLI, Marco A. Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles™): Obtenção de Espuma Sintática. *Polímeros*, v. 12, n. 2, p. 130-137, 2002.

BELTRÁN, F. R. Mechanical recycling of polylactide, improvement of the properties of the recycled material. In: 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens. Retrieved from <http://athens2017.uest.gr/proceedings>. 2017.

BLASS, A. *Processamento de Polímeros*. Editora UFSC. 1988.

BONELLI, Guido; BELLUCCI, Remo. Disposable absorbent articles with improved garment fastening. U.S. Patent n. 8,083,725, 27 dez. 2011.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Ciência dos polímeros*. Artiliber editora, São Paulo, p. 110-115, 2002.

CANOPOLI, Luisa; COULON, Frédéric; WAGLAND, Stuart T. Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill. *Science of the Total Environment*, v. 698, p. 134125, 2020.

DE ANDRADE, Marina F. Cosate. Life cycle assessment of poly (lactic acid) (PLA): comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 24, n. 4, p. 372-384, 2016.

DE BOMFIM, Anne Shayene Campos. Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules. Waste management, v. 83, p. 123-130, 2019.

DE FREITAS BRITO, Rebecca Stéfani; SILVA, Suédina Maria Lima; RABELLO, Marcelo Silveira. Controle da fotodegradação de PP pigmentado pelo uso de fotoestabilizantes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, 2016.

DE JESUS SILVA, Agmar José. Análise comparativa da curva de viscosidade e do índice de fluidez de dois grades de polipropileno utilizando reometria capilar. Revista Sítio Novo, v. 4, n. 3, p. 97-108, 2020.

DE MELO FERREIRA, Evaldo. Diagnóstico e proposições para os resíduos sólidos urbanos de Professor Jamil, GO. Revista Monografias Ambientais, v. 14, n. 3, p. 27-41, 2015.

DE OLIVEIRA NETO, Geraldo Cardoso. Produção mais limpa: estudo da vantagem ambiental e econômica na reciclagem de polímeros. Interciência, v. 40, n. 6, p. 364-373, 2015.

DE PAOLI, Marco Aurelio. Degradação e estabilização de polímeros. Editora Chemkeys. 2009.

DEUS, RAFAEL MATTOS. O design thinking como método de resolução de problemas. XXIII Simpósio de Engenharia de Produção. 2016.

DOS SANTOS, Wilson Nunes et al. Effect of recycling on the thermal properties of polymers. Polymer Testing, v. 26, n. 2, p. 216-221, 2007.

GALVE, José Eduardo et al. Dimensional stability and process capability of an industrial component injected with recycled polypropylene. Polymers, v. 11, n. 6, p. 1063, 2019.

GARDETTE, Mélanie. Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. Polymer Degradation and Stability, v. 98, n. 11, p. 2383-2390, 2013.

GONÇALVES, M. F. S.; PEREIRA, N. C.; TERENCE, Mauro Cesar. Application of Reverse Logistics for the Recycling of Polypropylene Waste and Oyster Shell. In: Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2019. p. 101-105.

GUBANOVA, Elena. Recycling of polymer waste in the context of developing circular economy. Architecture Civil Engineering Environment, v. 12, 2019.

IGNATYEV, Igor A.; THIELEMANS, Wim; VANDER BEKE, Bob. Recycling of polymers: a review. ChemSusChem, v. 7, n. 6, p. 1579-1593, 2014.

JORGE, L. M., A cadeia de reciclagem do plástico pós-consumo na Região Metropolitana de Porto Alegre, Dissertação (tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

KOŠÍKOVÁ, B.; KOŠÍKOVÁ, E.; Use of lignin products derived from wood pulping as environmentally desirable additives of polypropylene films. Wood Research, v. 55, n. 1, p. 87-92, 2010.

LIN, Jia-Horng. Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends. Materials, v. 8, n. 12, p. 8850-8859, 2015.

LOBO, Rosindo Pereira; VIANA, Josiane Dantas. Influência da adição de carbonato de cálcio precipitado e encapsulado nas propriedades mecânicas ráfias estiradas. In: Workshop de Gestão, Tecnologia Industrial e Modelagem Computacional. 2016.

LUNA, Carlos Bruno Barreto. Propriedades reológicas de blendas de polipropileno copolímero/polipropileno reciclado oriundo de recipientes industriais. Matéria (Rio de Janeiro), v. 25, n. 3, 2020.

MADDAH, Hisham A. Polypropylene as a promising plastic: A review. Am. J. Polym. Sci, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MADI, N. K. Thermal and mechanical properties of injection molded recycled high density polyethylene blends with virgin isotactic polypropylene. Materials & Design, v. 46, p. 435-441, 2013.

MAGALHÃES, Pedro Ivo Gonçalves. A validação de processo como garantia de conformidade dos produtos na indústria de dispositivos médicos. Dissertação de Mestrado. Juiz de Fora, 2010.

MARRIS, J.; BOURDON, S.; BROSSARD, J.M.; CAURET, L.; FONTAINE, L.; MONTEBAULT, V.; Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability*. Volume 147, Page 245-266. January 2018.

MAZZOLA, Nícolas Cardoso. Estudo da oxidação superficial do copolímero propileno/etileno durante o tratamento corona e sua influência no comportamento de termosoldagem. 2010.

Mitchell, J. Recycling disposable cups into paper plastic composites. *Waste Management*, v. 34, p. 2113-2119, 2014.

OLIVEIRA, Ricardo V. Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. *Polímeros*, v. 23, n. 1, p. 91-96, 2013.

PEREIRA, Jesus Rogério Damé. Influência do uso de agente modificador de impacto nas propriedades do copolímero randômico de polipropileno. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2019.

PEREIRA, Jesus Rogério Damé; CALCAGNO, Carmen Iara Walter; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. Influência do uso de agente modificador de impacto nas propriedades físicas do copolímero randômico de polipropileno. Dallamuta, João; Holzmann, Henrique Ajuz; Kanashiro; Rennan Otavio (Organizadores). *Ampliação e aprofundamento de conhecimentos nas áreas das engenharias 3*. Ponta Grossa: Atena, 2020. Cap. 10, p. 122-133, 2020.

RABEK, J.A. *Polymer photodegradation – Mechanisms and experimental methods*. London: Chapman & Hall, 1995.

RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Fotodegradação de polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 7, nº 2, p. 47-57, 1997.

RABELLO, M. Aditivação de polímeros. Editora Artliber. São Paulo. 2000.

RAGAERT, Kim; DELVA, Laurens; VAN GEEM, Kevin. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, v. 69, p. 24-58, 2017.

REDIVO, Magno Augusto Pataro; BRUNSTEIN, Israel. Estudo da viabilidade de painéis externos automotivos em termoplásticos. EPUSP, 2006.

REIS, Guilherme F. Avaliação da resistência ao envelhecimento por raios ultravioletas de misturas de polipropileno com material reciclado a partir da adição de negro de fumo. 12º CBPOL, 2013.

ROCHA, Marisa CG; COUTINHO, Fernanda; BALKE, Stephen. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 3, p. 33-37, 2013.

ROSÁRIO, F., PACHEKOSKI, W. M., SILVEIRA A. P. J., JÚNIOR S. F. S. H., CASARIN S. A., Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. *Tecnologia de Produção em Plástico*. FATEC. 2010.

ROSSINI, E. Obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de garrafas PET e estudo das modificações provocadas pela radiação ionizante. 2005. Tese de Doutorado para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SADIK, Zineb; ARRAKHIZ, Fatima ezzahra; IDRISSE-SABA, Hafida. Polypropylene material under simulated recycling: effect of degradation on mechanical, thermal and rheological properties. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Engineering & MIS 2018*. 2018. p. 1-7.

SAMPER, María Dolores. Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. *Materials*, v. 11, n. 10, p. 1886, 2018.

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, 2009.

Sanchez, Elisabete Maria Saraiva, and Maria Isabel Felisberti. "Degradação Fotooxidativa do ASA: Influência do Negro de Fumo nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas." CBECIMAT, 2000.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, v. 1, p. 267, 2002.

SHUBHRA, Quazi TH; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. Journal of thermoplastic composite materials, v. 26, n. 3, p. 362-391, 2013.

SILVA, Jonathan Vaz Martins et al. Compósitos de polipropileno com farinha de casca de acácia. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (12.: 2013 set. 22-26: Florianópolis, SC). [Anais] [recurso eletrônico]. Florianópolis, SC: Associação Brasileira de Polímeros, 2013. 2013.

SILVA, T. N.; FREITAS, F. S. N.; CANDIANI, G. Avaliação das emissões superficiais do gás de aterros sanitários de grande porte. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, vol. 18, n.2, p. 95-104, abr./jun. 2013.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability, Vol. 93, p. 561-584, 2008.

SPADETTI, Carolini; FILHO, Eloi Alves da Silva; SENA, Geovane Lopes; MELO, Carlos Vital Paixão. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. Polímeros, v. 27, n. SPE, p. 84-90, 2017.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; DE PAOLI, Marco Aurelio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Química nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

SCHWEIGHUBER, Andrea; FELGEL-FARNHOLZ, Alexander; BÖGL, Thomas; FISCHER, Jörg. Investigations on the influence of multiple extrusion on the degradation of polyolefins. Polymer Degradation and Stability, v. 192, p. 109689, 2021.

STAFFA, Lucas Henrique. Avaliação da ação de estabilizantes anti-UV no desempenho de compósitos de polipropileno, reforçados com fibras de coco, submetidos a diferentes técnicas de envelhecimento artificial. 2016.

PEREIRA, Júnia G.; OKUMURA, Fabiano; RAMOS, Luiz A.; CAVALHEIRO, Éder T. G.; NÓBREGA, Joaquim A.; Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1661-1666, 2009.

PITT, F.D.; BOING, D.; BARROS, A.A.C.; Historical Development, Science and technology of synthetic Polymer and renew able sources. Revista da Unifebe. nº9. 2011.

THIOUNN, Timmy; SMITH, Rhett C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. Journal of Polymer Science, v. 58, n. 10, p. 1347-1364, 2020.

VAN BRUGGEN, E. P. A. et al. Influence of processing parameters and composition on the effective compatibilization of polypropylene–poly (ethylene terephthalate) blends. International Polymer Processing, v. 31, n. 2, p. 179-187, 2016.

VILAPLANA, Francisco; KARLSSON, Sigbritt. Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: a review. Macromolecular Materials and Engineering, v. 293, n. 4, p. 274-297, 2008.

ZAMIN, Lucas; FRANCISQUETTI, Edson; Caracterização de blendas poliméricas de polipropileno e polietileno por calorimetria exploratória diferencial – DSC. 15° CBPOL. Bento Gonçalves-RS, 2019.

[http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/10/perfil2018-web\\_VC.pdf](http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/10/perfil2018-web_VC.pdf), acessado em 04/05/2020

<http://www.petrocuyo.com/br/tecnologia/polipropileno/natureza>, acessado em 16/02/2021

<https://www.abre.org.br/sustentabilidade/picplast-divulga-estudo-sobre-a-industria-de-reciclagem-do-plastico-no-brasil/#:~:text=Das%20757%20mil%20toneladas%20de,PELBD%20e%2015%25%20em%20PP>, acessado em 01/02/2022.

[http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil\\_2021\\_web\\_abiplast.pdf](http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2021_web_abiplast.pdf), acessado em 19/02/2022.

















## ANEXO II

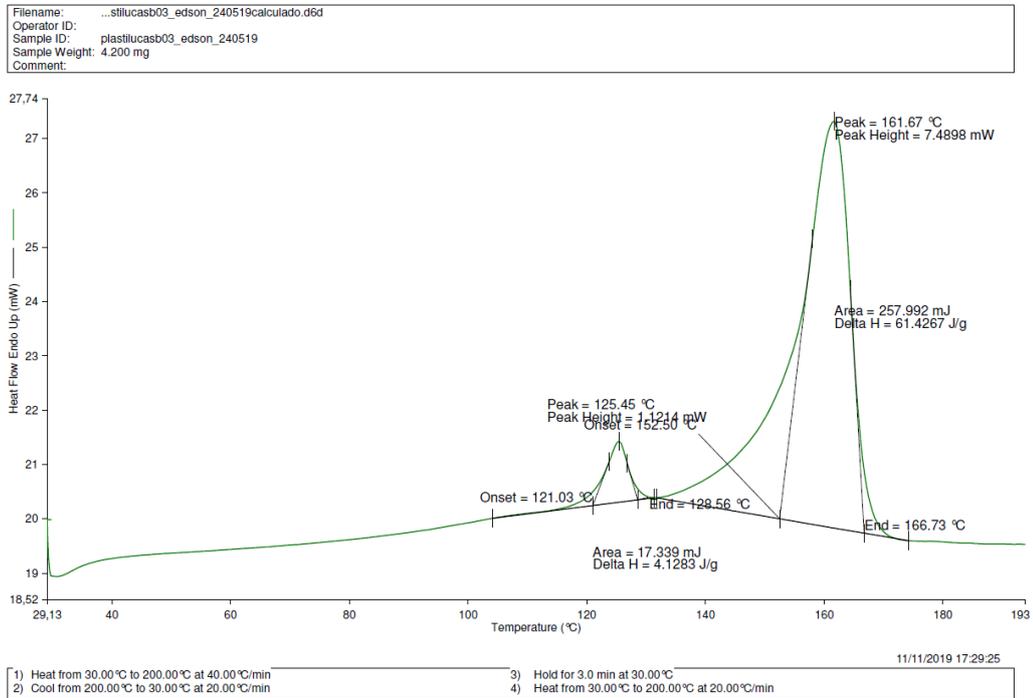


Figura 57 – DSC da Plastilucas

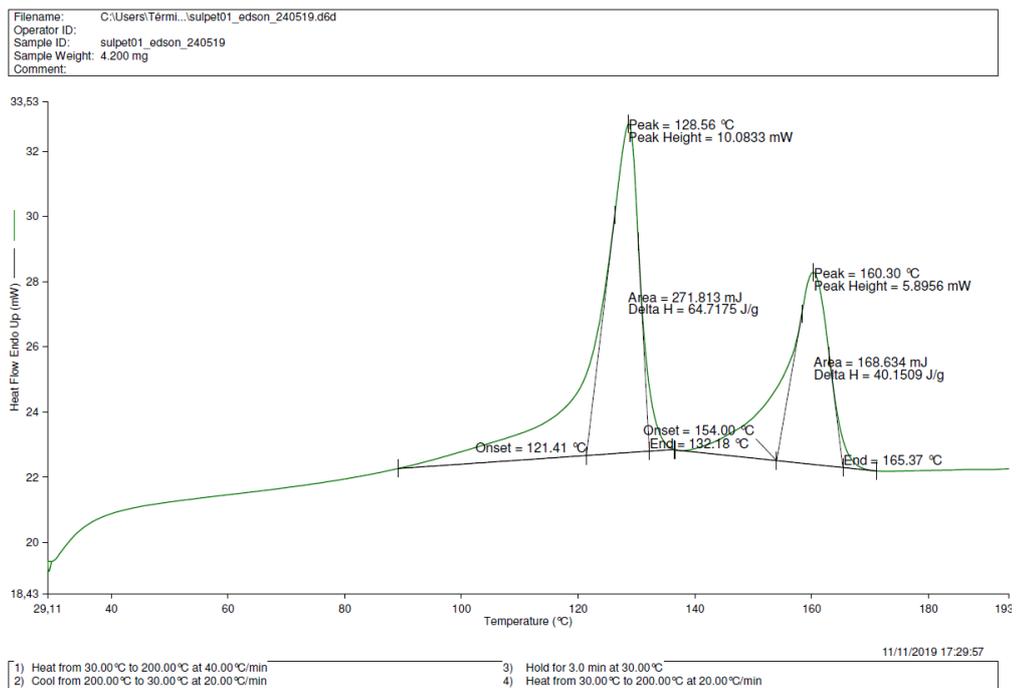
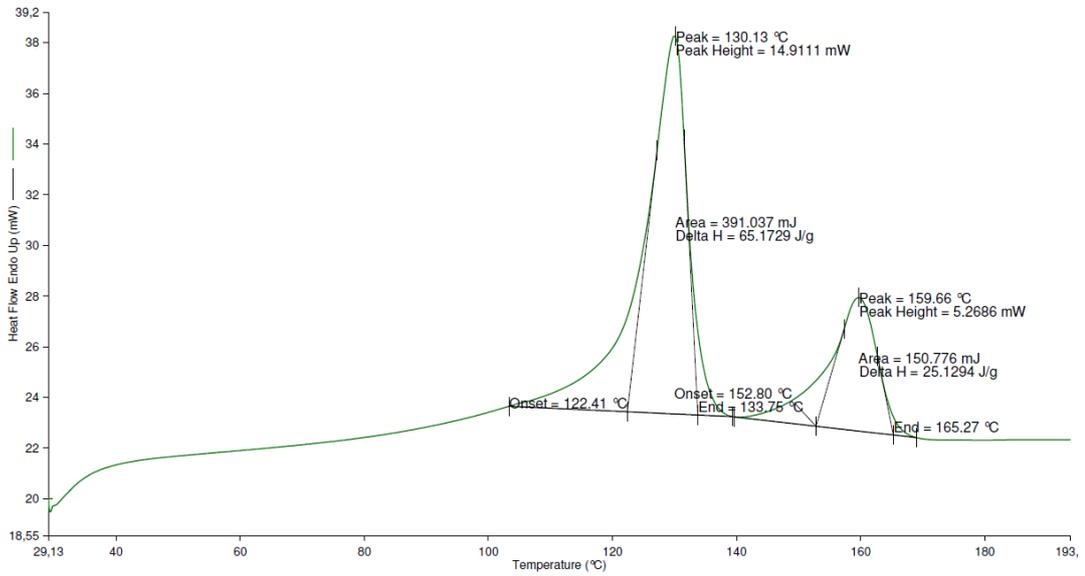


Figura 58 – DSC da Sulpet A

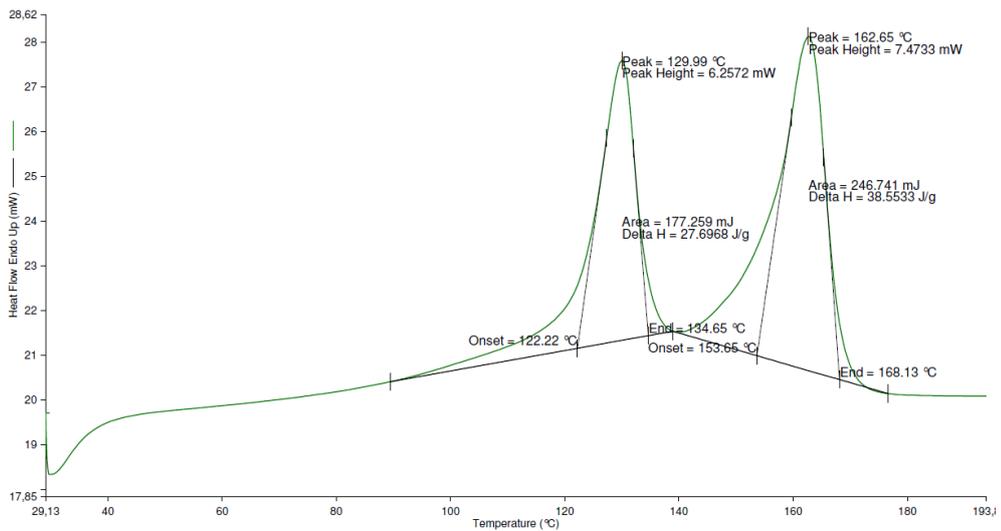
Filename: c:\us...\sulpet03\_edson\_240519calculado.d6d  
 Operator ID:  
 Sample ID: sulpet03\_edson\_240519  
 Sample Weight: 6.000 mg  
 Comment:



11/11/2019 17:29:45  
 1) Heat from 30.00 °C to 200.00 °C at 40.00 °C/min  
 2) Cool from 200.00 °C to 30.00 °C at 20.00 °C/min  
 3) Hold for 3.0 min at 30.00 °C  
 4) Heat from 30.00 °C to 200.00 °C at 20.00 °C/min

Figura 59 – DSC da Sulpet B

Filename: c:\use...\lorenzonzon\_edson\_240519calculado.d6d  
 Operator ID:  
 Sample ID: lorenzon\_edson\_240519  
 Sample Weight: 6.400 mg  
 Comment:



11/11/2019 17:29:07  
 1) Heat from 30.00 °C to 200.00 °C at 40.00 °C/min  
 2) Cool from 200.00 °C to 30.00 °C at 20.00 °C/min  
 3) Hold for 3.0 min at 30.00 °C  
 4) Heat from 30.00 °C to 200.00 °C at 20.00 °C/min

Figura 60 – DSC da Lorenzon

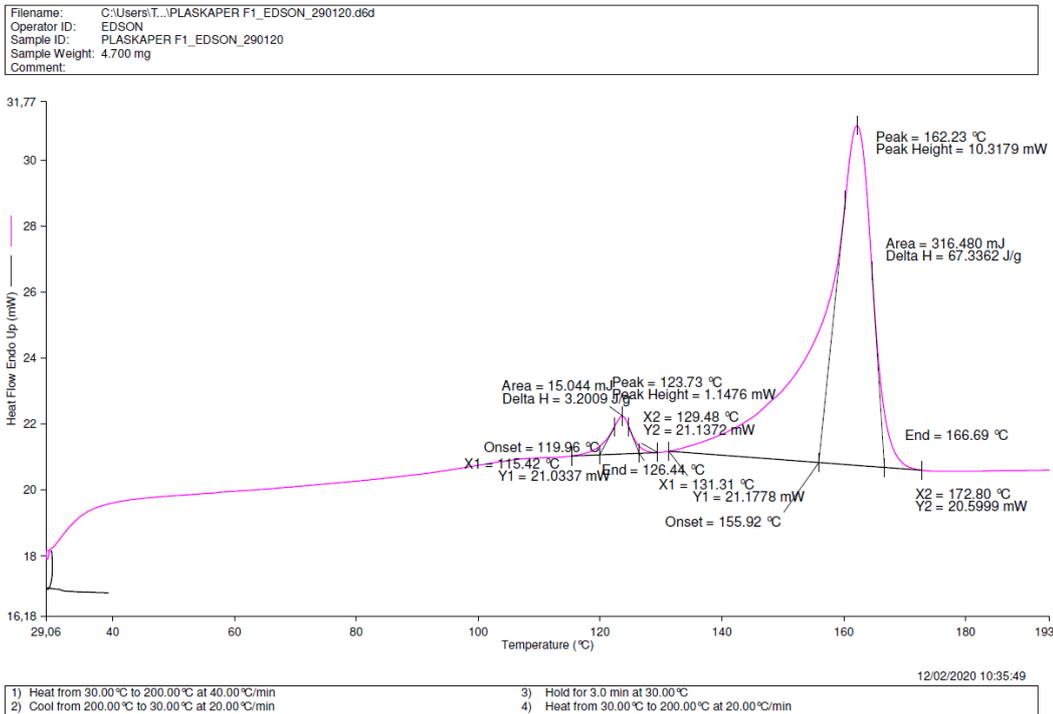


Figura 61 – DSC da Plaskaper A

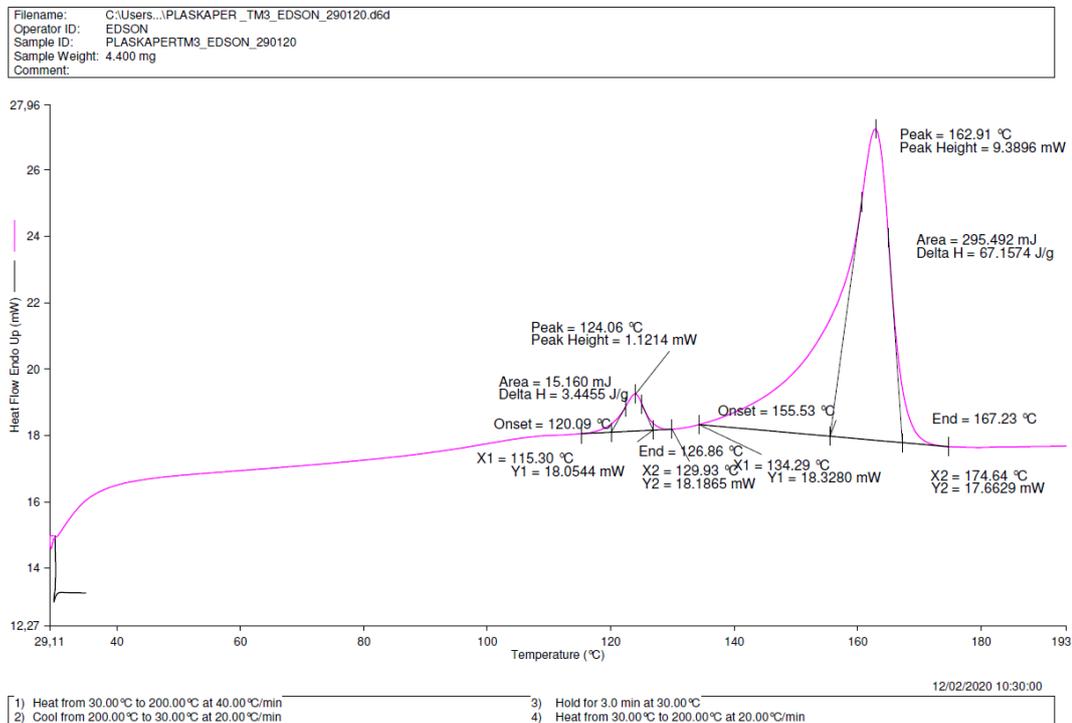


Figura 62 – DSC da Plaskaper B

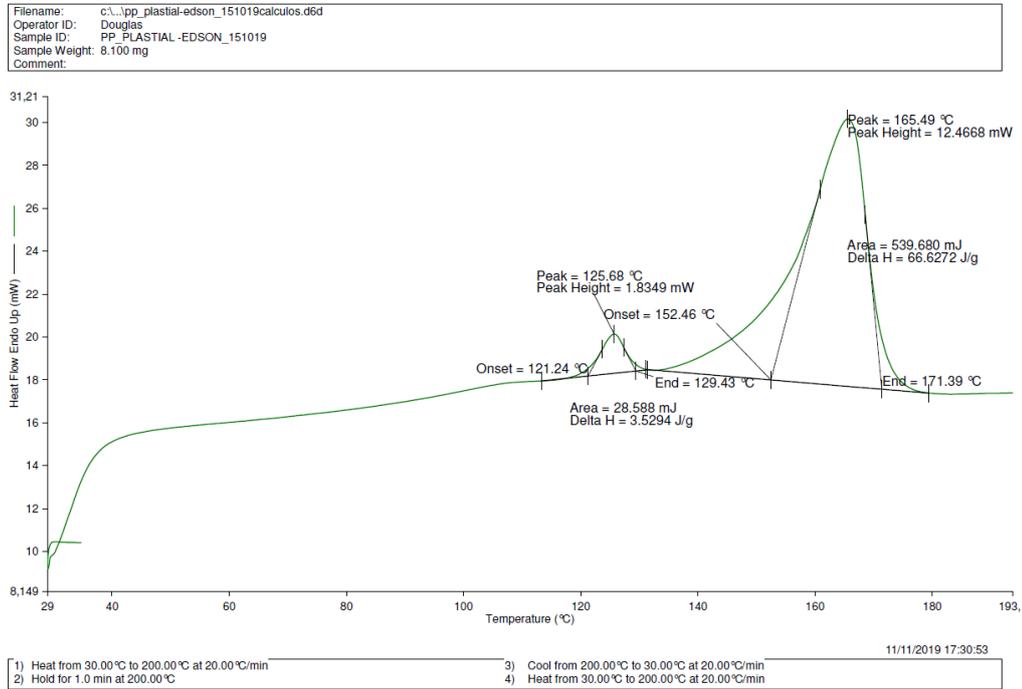


Figura 63 – DSC da Plastial

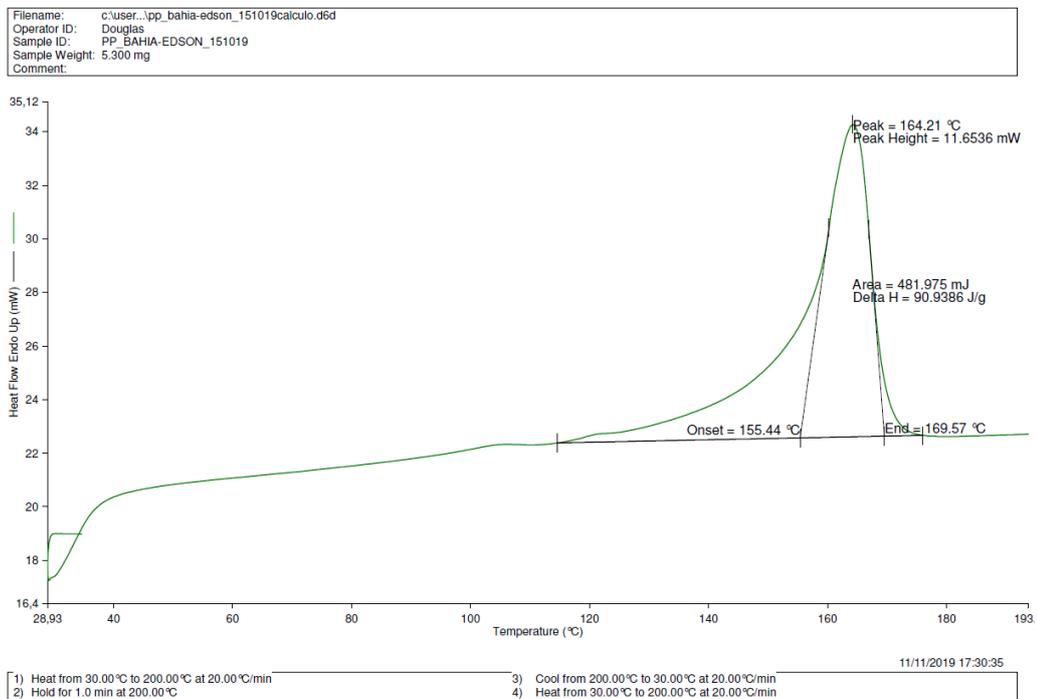


Figura 64 – DSC do Grupo Cata

### ANEXO III

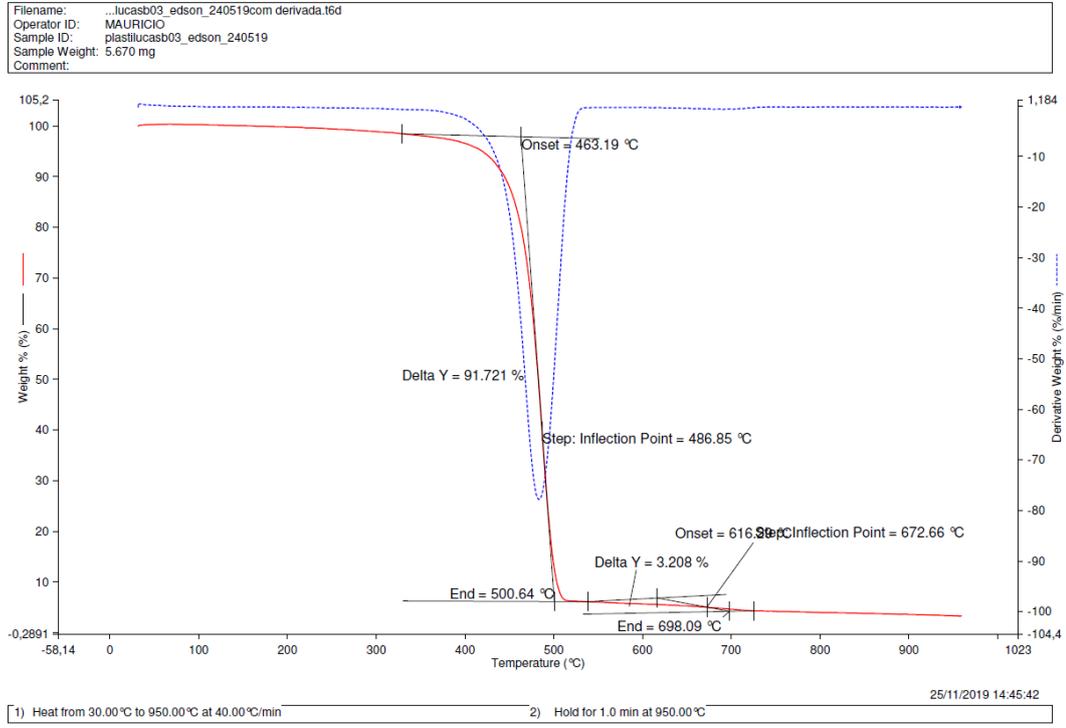


Figura 65 – TGA da Plastilucas

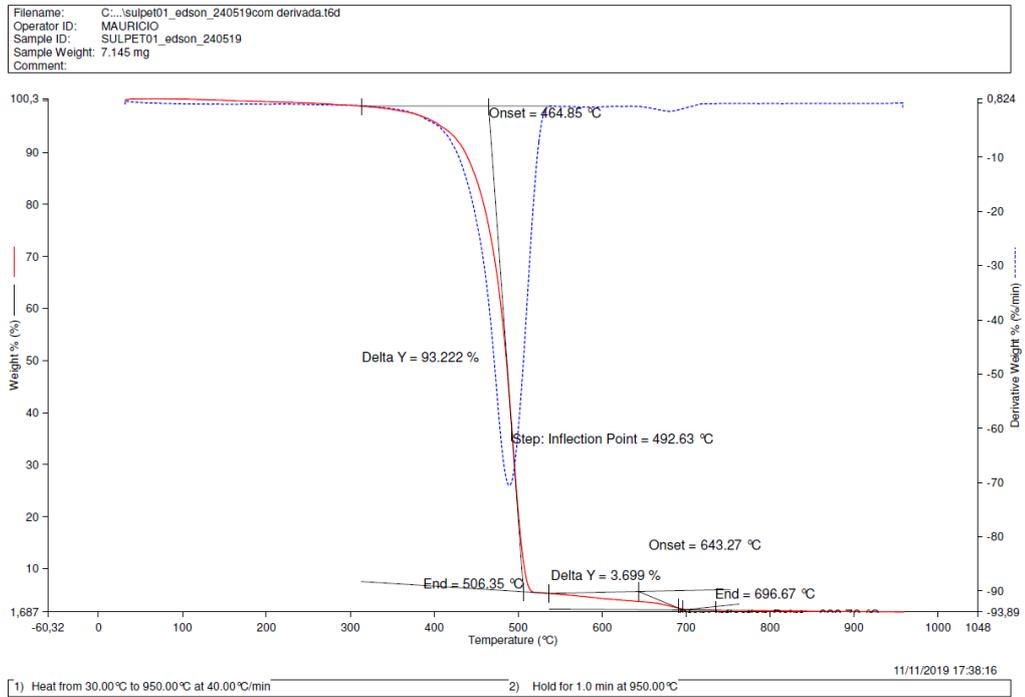


Figura 66 – TGA da Sulpet A

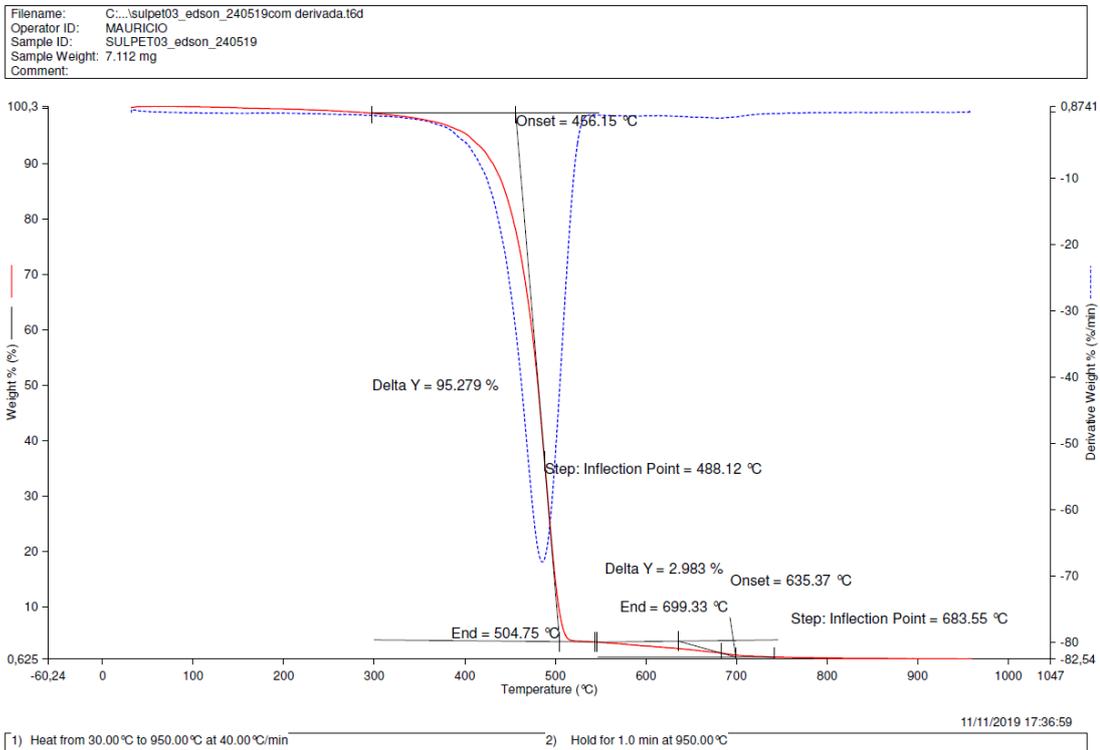


Figura 67 – TGA da Sulpet B

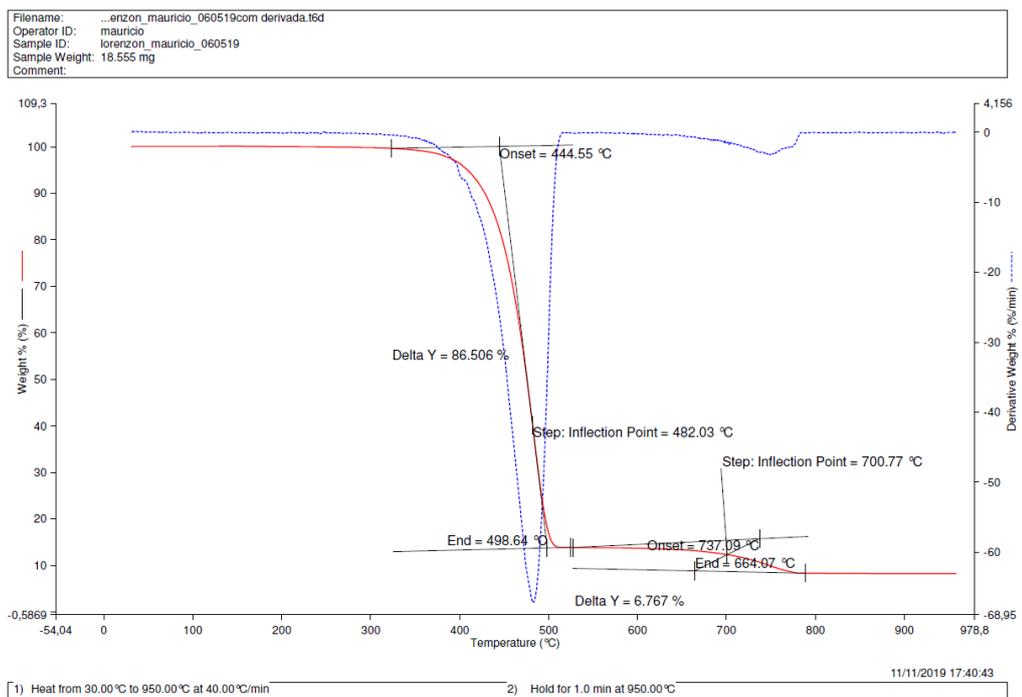


Figura 68 – TGA da Lorenzon

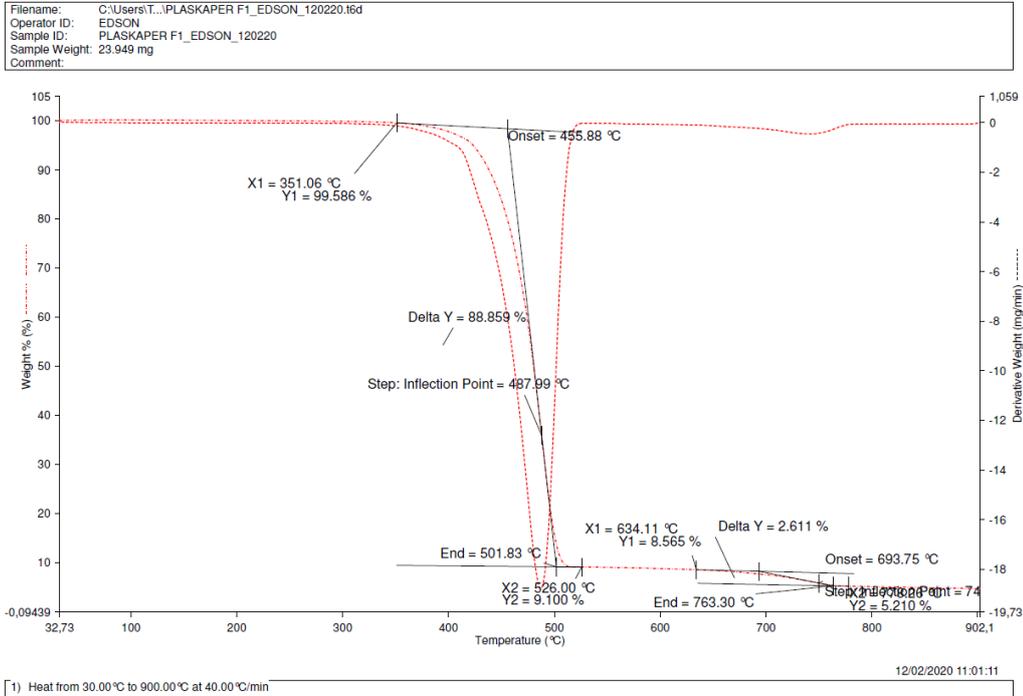


Figura 69 – TGA da Plaskaper A

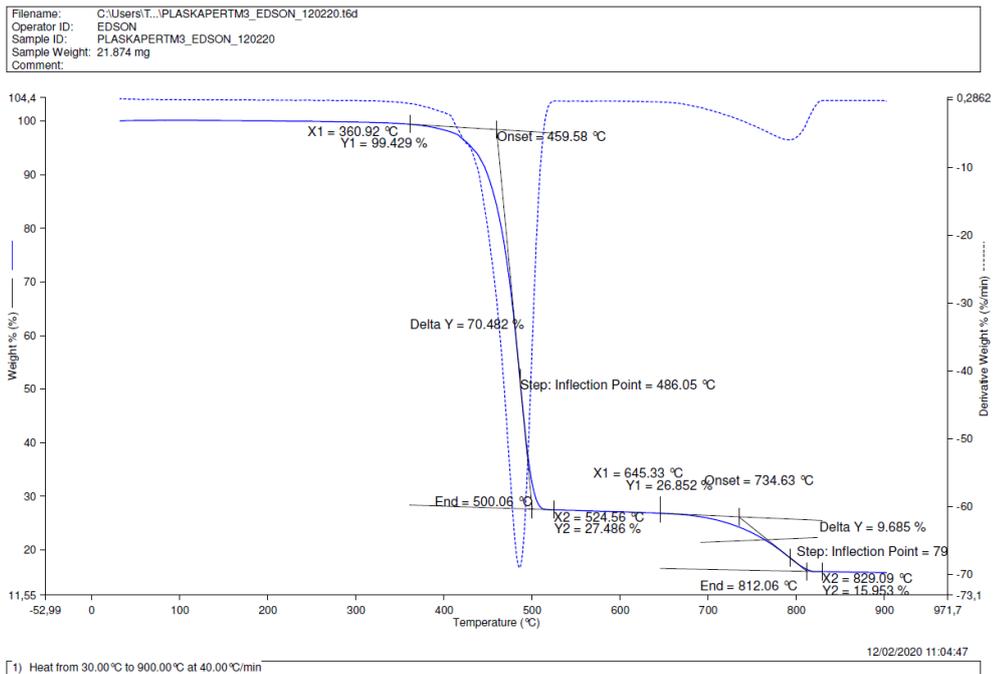


Figura 70 – TGA da Plaskaper B

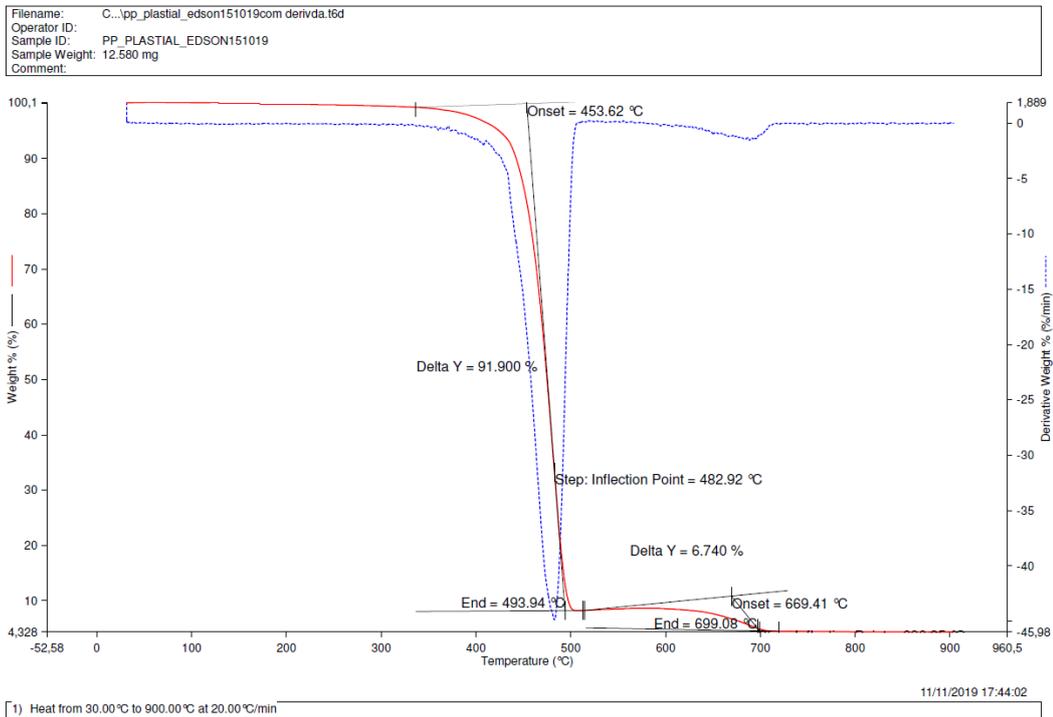


Figura 71 – TGA da Plastial

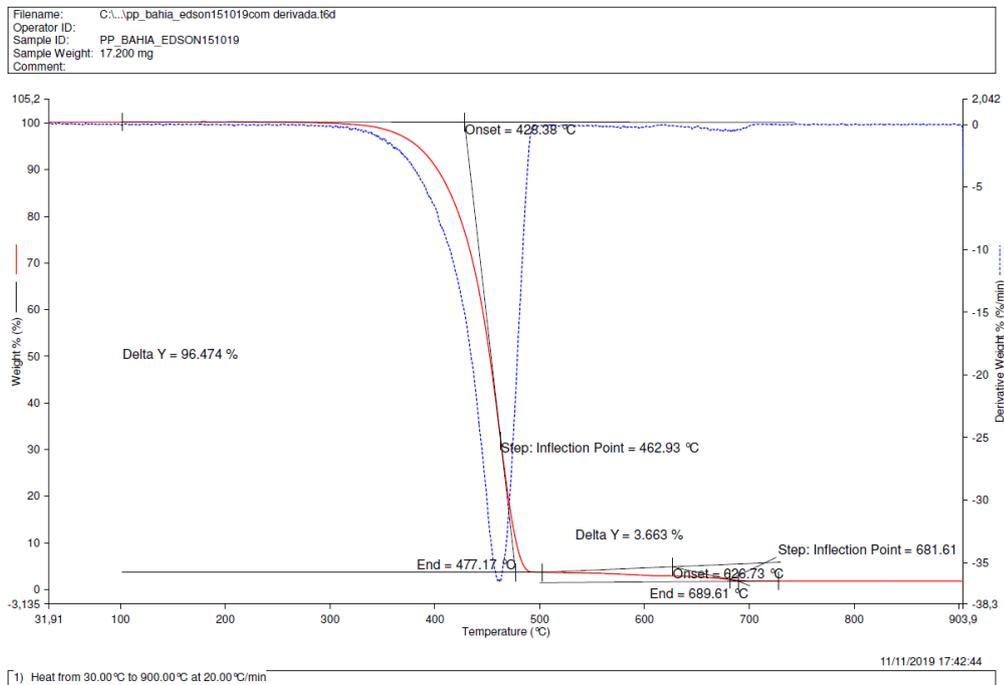


Figura 72 – TGA do Grupo Cata