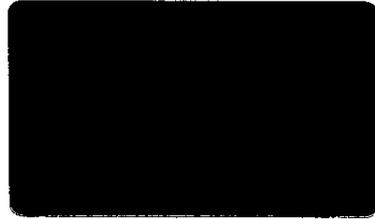


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



**“FORMULAÇÕES DE MISTURAS DE POLIPROPILENO
PÓS-CONSUMO E VIRGEM PARA PROCESSAMENTO
POR INJEÇÃO”**

MILENE HELOISA MARTINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI

Campinas -SP
novembro/ 1999

UNICAMP

**Aos meus pais,
pelo amor e dedicação**

**Dedico este trabalho aos meus fiéis amigos Patrícia,
Oscar e Walmir, pelo apoio, incentivo e carinho.**

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo incentivo e compreensão.

Ao Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pela amizade, paciência e orientação.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Prof. Dr. José Agnelli e Nilson pela simpatia e injeção dos corpos-de-prova (DEMA-UFSCAR).

Ao Fernando Miquelino pelo auxílio com a extrusora, orientação e amostras (Proceplast)

Ao Paolo de Fillips pelo apoio e injeção de corpos-de-prova (Wortex).

Às entidades: OPP, Ciba-Geigy, Cabot e Cromex pelas amostras concedidas.

A Tetra Pak pelo papel reciclado.

A FINEP pelo auxílio financeiro para o laboratório.

Ao Manoel, Bete, Márcia e Simey pela atenção e ensaios de OIT, teor de carga e HPLC (CPqD).

À Cássia e Renata pela paciência e ensaios de Análise Térmica, e Lúcia pela ajuda na Microscopia Óptica.

Ao pessoal das oficinas elétrica, mecânica, manutenção e vidraria do IQ pela boa vontade no auxílio com a extrusora e com os equipamentos.

Ao Nelson e a Rose da BIQ pela amizade e colaboração.

Aos amigos do Laboratório: Márcia, Toy, Ana Flávia, Walter, Carla, Lili, Daltamir, Silmara, Milena, Demerval, Emerson, Roselena, Sérgio, Márcio, Sílvia, Denison, Rafael, Tereza, Dimeí, Lígia pelo agradável convívio.

Aos amigos do IQ-Unicamp, pelos bons momentos, em especial a Lucila, Rosseto, Sílvia, Renatão e Débora. Ao Sidney pelo incentivo na escolha da área.

Ao meu fiel escudeiro Oscar, ao Walmir de todas as horas e a angelical Patrícia meu eterno agradecimento. Sem vocês seria difícil...

Ao Eduardo Sartori pelo incentivo e carinho de sempre.

À todas as pessoas que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

Diplomas

- Bioquímica, Escola Técnica Estadual Cons. Antônio Prado (ETECAP), 1988.
- Bacharel em Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

Experiência Profissional

- Phapol Eng. Polímeros Ltda, maio de 1998 a maio de 1999, Campinas/SP - Coordenadora de Pesquisa e Desenvolvimento de produtos de extrusão de polímeros: PET, PVC, PS, poliolefinas e compostos de poliamida com talco, fibra de vidro, etc..
- Centro Tecnológico de Embalagens no Instituto de Tecnologia de Alimentos, janeiro a dezembro de 1989, Campinas/SP - Técnica de laboratório, análise de latas metálicas e de produtos embalados.

Iniciações Científicas

- "Estudos das reações de compostos com o grupo tosilhidrazona adjacente ao furano", IQ - Unicamp, maio de 1992 a maio de 1993 sob orientação da Profa. Dra. Concetta Kascheres.
- "Estudo do potencial de reações de α -diazocetonas com enaminonas na preparação de compostos análogos a pirróis antitumorais I", IQ - Unicamp, maio de 1993 a maio de 1994 sob orientação da Profa. Dra. Concetta Kascheres.
- "Estudo do capeamento em Fases reversas C-1, C-8 e C-18 mecanicamente adsorvidas sobre suporte de sílica ou imobilizadas por radiação-gama", IQ - Unicamp, maio de 1994 a maio de 1995 sob orientação da Profa. Dra. Isabel C. S. F. Jardim.

Congressos Nacionais

- M. H. Martins e M.-A. De Paoli, "Efeito da adição de negro de fumo e Recyclostab 411[®] na mistura de polipropileno virgem/ polipropileno pós-consumo", aceito para apresentação no 4^º Congresso Brasileiro de Polímeros da ABPOL, Salvador, 28 de setembro a 2 de outubro de 1997.

Workshop

- M. A. Silva, M. H. Martins e M.-A. De Paoli, "Peletização de PET e PP reciclados", aceito para apresentação no Workshop *Caracterização, Degradação e Reciclagem de Polímeros* da ABPOL, São Paulo, 21 de maio de 1997.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ABREVIATURAS	iii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. Reciclagem	01
1.2. Polipropileno	05
1.2.1. Reciclagem de polipropileno	07
1.3. Degradação	07
1.3.1. Degradação de polipropileno	10
1.4. Aditivos	11
1.4.1. Antioxidantes	11
1.4.1.1. Antioxidantes primários	12
1.4.1.2. Antioxidantes secundários	12
1.4.1.3. Mistura de aditivos	14
1.4.2. Pigmentos	16
1.4.2.1. Negro de fumo	16
1.5. Extrusão	19

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	24
-------------------------------------	----

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais	25
3.2. Métodos de caracterização das amostras	26
3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	26
3.2.1.1. Tempo de Indução Oxidativo	26
3.2.2. Análise Termogravimétrica	27
3.2.3. Índice de Fluidez do Fundido	27
3.2.4. Ensaio de Tração	28
3.2.5. Microscopia Óptica	29
3.2.6. Fluorescência de Raios-X	29
3.2.7. Calcinação em Mufla	29

3.3. Metodologia	30
3.3.1. Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex	30
3.3.2. Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado	31
3.3.3. Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex.....	32
3.3.4. Preparação de <i>Masterbatch</i> de negro de fumo e Recyclostab® 411 no laboratório.....	33
3.3.4.1. <i>Masterbatch</i> laboratorial de negro de fumo (MASTER NF _L)....	33
3.3.4.2. <i>Masterbatch</i> laboratorial de Recyclostab® 411	34
3.3.5. Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab® 411 na mistura polipropileno virgem e polipropileno pós-consumo.....	34
3.3.6. <i>Masterbatch</i> comercial de negro de fumo (MASTER NF _C).....	35
3.3.7. Determinação de equações de resposta	35
3.3.8. Efeito do número de ciclos de processamento	36

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex	38
4.2. Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado.....	42
4.3. Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex.....	44
4.4. Preparação de <i>Masterbatch</i> de negro de fumo e Recyclostab® 411 no laboratório.....	45
4.4.1. <i>Masterbatch</i> laboratorial de negro de fumo (MASTER NF _L)	45
4.4.2. <i>Masterbatch</i> laboratorial de Recyclostab® 411	46
4.5. Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab® 411 na mistura polipropileno virgem e polipropileno pós-consumo.....	47
4.6. <i>Masterbatch</i> comercial de negro de fumo (MASTER NF _C)	51
4.7. Determinação de equações de resposta.....	55
4.8. Efeito do número de ciclos de processamento.....	62

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

67

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

69

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

70

RESUMO

Título: "Formulações de misturas de polipropileno pós-consumo e virgem para processamento por injeção"

Autor: Milene Heloisa Martins

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chaves: polipropileno, reciclagem, condições de processamento, negro de fumo, estabilizantes e extrusões sucessivas.

Este projeto surgiu da necessidade de se obter polímeros reciclados com qualidade e preços competitivos com resinas virgens. Escolheu-se o polipropileno (PP) devido às suas propriedades, versatilidade e por ser muito utilizado em processos de injeção.

Determinaram-se os parâmetros de processamento por extrusão do PP, verificando-se que o aumento do perfil de temperatura e da velocidade de rotação da rosca ocasionou mudanças na estabilidade térmica e em propriedades mecânicas. Determinou-se o tempo de residência do PP na extrusora (~3 min) na condição de processamento fixada. A adição do negro de fumo e do aditivo Recyclostab 411[®] na mistura de PP virgem/PP pós-consumo mostrou, por quimiometria, que não ocorreu interação entre os aditivos. Os problemas de dispersão do negro de fumo no *masterbatch* preparado foram reparados pela substituição por um *masterbatch* comercial. Utilizando metodologia de superfície de resposta, obteve-se equações indicativas de que os fatores tempo de indução oxidativo e índice de fluidez do fundido foram influenciados pela concentração de Recyclostab 411[®] e razão PP virgem/PP pós-consumo; as propriedades mecânicas variaram apenas com o último fator. As extrusões sucessivas (13 vezes) provocaram um aumento do índice de fluidez e diminuição da estabilidade termoxidativa da mistura PP virgem/PP pós-consumo (1:1). Esta variação foi mais pronunciada do que no PP virgem. A adição de 0,20 % de Recyclostab 411[®] produziu material com qualidade para competir com os granulados virgens com índice de fluidez 10 g/10min. A formulação contendo 0,40 % teve pouca variação nas propriedades e pode ser utilizada diretamente para moldagem por injeção.

ABSTRACT

Title: "Post-consumer and virgin polypropylene mixture formulations for injection moulding"

Author: Milene Heloisa Martins

Adviser: Prof. Dr. Marco-Aurelio de Paoli

Key words: polypropylene, recycling, processing conditions, carbon black, stabilisers and successive extrusions .

This project originated from the necessity to obtain recycled polymers with quality and prices competitive with virgin resin. We chose polypropylene (PP) due to its properties, versatility and frequent use in injection moulding.

The processing parameters of PP for extrusion were determined, verifying that the increase of the temperature profile and of the screw rotational speed affected the thermal stability and the mechanical properties. The residence time of PP in the extruder was measured (~3 min) in the determined processing conditions. Chemometry showed that there is no interaction between carbon black and Recyclostab 411[®] additive added to the mixture of virgin PP/post-consumer PP. The problems of carbon black dispersion in the prepared *masterbatch* were solved substituting it by a commercial *masterbatch*. Using the surface response methodology we obtained curves indicating that Oxidative-Induction Time and Melt Flow Index factors were influenced by the concentration of Recyclostab 411[®] and by the relative concentration of the mixture components (virgin PP /post-consumer PP); the mechanical properties was affected only by the last factor. Successive extrusions (13) produced an increase in the melt flow index and decrease in the thermo-oxidative stability of the mixture virgin PP/ post-consumer PP (1:1). This effect was more pronounced in comparison to virgin PP. Addition of 0,20 % Recyclostab 411[®] produced a material with competitive quality in relation to granulated virgin PP with melt flow index 10 g/10min. The formulation containing 0,40 % had little variation in the properties and can be directly used for injection moulding.

ABREVIATURAS

ϵ_b	Elongação na ruptura
σ_b	Tensão de ruptura
$\Delta H_{100\%}$	Entalpia de fusão termodinâmica
ΔH_m	Entalpia de fusão
D	diâmetro da rosca da extrusora (mm)
DBP	Dibutilftalato
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo elástico
HALS	Aminas com impedimento estérico
L/D	relação entre o comprimento e diâmetro da rosca da extrusora
MFI	Índice de fluidez do fundido
NF	Negro de fumo
OIT	Tempo de indução oxidativo
LDPE	Polietileno de alta densidade
BDPE	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PPpc	Polipropileno pós-consumo
PPv	Polipropileno virgem
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RSU	Resíduo sólido urbano
t/a	Toneladas por ano
t/m	Toneladas por mês
Td _{5%}	Temperatura de degradação aparente a 5% de perda de massa
TG	Análise Termogravimétrica
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
X _c	Grau de cristalinidade



CAPÍTULO 1- Introdução

- 1.1. Reciclagem
- 1.2. Polipropileno
 - 1.2.1. Reciclagem de Polipropileno
- 1.3. Degradação
 - 1.3.1. Degradação de Polipropileno
- 1.4. Aditivos
 - 1.4.1. Antioxidantes
 - 1.4.1.1. Antioxidantes primários
 - 1.4.1.2. Antioxidantes secundários
 - 1.4.1.3. Mistura de aditivos
 - 1.4.2. Pigmentos
 - 1.4.2.1. Negro de fumo
- 1.5. Extrusão

INTRODUÇÃO

1.1. Reciclagem

O consumo mundial de plástico, tem crescido desde a sua descoberta. Os plásticos têm baixa densidade, são baratos e de fácil processamento. Em seu processo de fabricação se consome menos energia elétrica e menos combustível para o transporte. Utiliza-se menor quantidade de matéria-prima em relação aos materiais com os quais compete no mercado. Este grande consumo de plásticos gera um sério problema: o que fazer com a enorme quantidade de resíduos plásticos? É neste contexto que se coloca a idéia da reciclagem.

O Brasil apesar de ter hoje um baixo consumo per capita de plástico é um país produtor e consumidor de resinas em crescimento. Somando-se a este fator, o preço da matéria-prima, redução da fonte, a economia de energia e o problema ambiental, pode-se avaliar o excelente potencial econômico da reciclagem de materiais plásticos¹. Segundo a Norma ASTM 5033, a reciclagem de plásticos é um processo pelo qual os resíduos plásticos são coletados, separados ou processados e retornam ao uso².

Apenas 15 % dos plásticos rígidos e filmes consumidos no Brasil retornam à produção como matéria-prima, o que equivale a pelo menos 200 mil t/a de plástico reciclado. Deste total 60 % provém de resíduos industriais e 40 % de pós-consumo³. Nesse contexto, questões econômicas pesam mais que ambientais e superam a falta dos incentivos governamentais. O suprimento de material a ser reciclado tem um crescimento muito mais rápido do que a capacidade de reprocessamento e mercado. Calcula-se que existam cerca de 700 empresas produzindo cada uma 50 a 100 t/m de granulados. Recicladores europeus, americanos, australianos processam mais de 500 t/m, incentivados por leis ambientais, desoneração fiscal, tecnologia e coleta de qualidade^{4,5}.

A geração de resíduo sólido urbano (RSU) difere de região para região, resultado de uma combinação de fatores socio-econômicos locais como densidade de população, preocupações ambientais da sociedade, presença de setores comerciais e industriais, disposição de tecnologia, mercado capaz de absorver produtos fabricados de material reciclado, entre outros. As diferenças regionais influem da mesma forma nos processos escolhidos para gerenciamento dos resíduos⁵⁻⁷.

No resíduo sólido urbano no Brasil encontram-se, em média, 6 % em massa de plástico (20 % em volume), os outros componentes são 52 % de material orgânico, 28 % de

papel/papelão, 3 % de vidro, 5 % de metal e 6 % de outros como entulhos da construção civil, embalagens Longa Vida, etc.. Dos resíduos plásticos, temos 37 %m/m de LDPE e HDPE, 11 %m/m de PP, 14 % m/m de PVC, 21 %m/m de PET e 17 %m/m de outras resinas^{3,8}.

Os resíduos sólidos plásticos podem ser classificados em industriais e urbanos. Os resíduos industriais correspondem a aparas, galhos de injeção e refugos, gerados nas várias operações que compõem a produção. Os resíduos urbanos são os plásticos oriundos do pós-consumo, encontrados em aterros e lixões⁹.

O primeiro esforço direcionado para a reciclagem de plásticos ocorreu no final da década de 60, durante a crise energética, com o consumo dos rejeitos^{10,11}. Os resíduos industriais são recuperados, em sua maioria, na própria indústria. Do contrário, são vendidos para empresas transformadoras, sendo denominada reciclagem primária ou pré-consumo. O material limpo e homogêneo é moído e reprocessado sozinho ou junto com a matéria virgem, obtendo-se produtos com uma qualidade próxima a da resina virgem⁹⁻¹².

Na reciclagem secundária: os resíduos plásticos urbanos (pós-consumo) e industriais passam por processos de separação, moagem, lavagem, secagem e extrusão. O material final apresenta uma qualidade inferior em relação ao virgem¹⁰⁻¹².

A reciclagem terciária ou química é a obtenção de matérias-primas (combustíveis ou produtos químicos) para a produção de resinas virgens ou outras substâncias de interesse para a indústria, a partir dos resíduos plásticos urbano e industrial. É realizada por meio de processos como pirólise (em presença de catalisadores com a obtenção de hidrocarbonetos), glicólise (com quebra parcial da molécula)^{10,13}, metanólise ou hidrólise (com quebra total da molécula). Pouco difundida por causa do alto custo de instalação¹³.

A reciclagem quaternária ou térmica é a obtenção de energia pelo calor proveniente da combustão da matéria plástica^{10,12}. Além do alto custo de instalação, é necessário tecnologia de filtragem dos gases tóxicos e poluentes liberados durante o processo de incineração¹³. O poder calorífico dos resíduos plásticos é superior ao do carvão e próximo ao do óleo combustível¹⁴.

No Brasil o principal tipo de reciclagem, além da reciclagem primária comum, é a secundária. Um dos principais fatores que restringem a alta performance desta reciclagem de plásticos está relacionada a mistura de resíduos plásticos. A mistura de uma grande variedade de materiais plásticos - polímeros, copolímeros, blendas e seus diferentes tipos (na indústria utiliza-se o termo *grade*) - acarreta uma diminuição das propriedades e dificuldade de processamento devido à incompatibilidade termodinâmica dos polímeros¹⁵. A limitação da

reciclagem também se deve aos materiais terem histórias térmicas diferentes e uma complexa mistura de aditivos, tais como plastificantes, estabilizantes, retardantes de chama, pigmentos, corantes, cargas, etc., e resíduos metálicos de catalisadores da polimerização, além de hidroperóxidos e grupos carbonílicos. Estes aditivos (impurezas) podem causar degradação por catálise e provocar fotodegradação; os produtos gerados no processo de estabilização por antioxidantes podem alterar a cor do polímero. Além disso, os aditivos podem tornar complexo o processo de identificação dos plásticos para a reciclagem^{5,11,16}.

A reciclagem de plásticos, como os outros materiais, requer coleta, processamento e nova manufatura. Há limites técnicos experimentais que estabelecem quantas vezes um material pode ser reciclado e ainda exibir as propriedades aceitáveis. Além disso, a reciclagem de todos os tipos de materiais apresenta um limite econômico. Como a qualidade do material varia conforme a eficácia na separação, o plástico reciclado normalmente, de acordo com as Legislações, não é utilizado em embalagens que ficam em contato direto com alimentos, bebidas e remédios, nem em brinquedos ou peças de segurança que exijam determinadas especificações técnicas^{6,9}.

Para garantir a qualidade do material reciclado, é necessária a classificação prévia dos diferentes tipos de materiais coletados por catadores (ruas, casas e lixões) e sucateiros (intermediários que recebem o material já submetido a uma primeira separação e vendem ao reciclador)¹⁷. Os materiais coletados chegam aos sucateiros normalmente dispostos em sacos, Figura 1.1. A base para o sucesso da reciclagem pós-consumo é uma estratégia de coleta de resíduos plásticos: atividades ambientais, programas de conscientização pública, apoio governamental e das indústrias plásticas¹⁸.



Figura 1.1: Os catadores revendem o lixo pré-selecionado para os sucateiros/recicladores – Proceplast –Campinas/SP

Para uma maior viabilidade da reciclagem do plástico, existem sistemas de codificação impressos ou moldados na superfície do produto a fim de identificar a composição da resina utilizada e auxiliar no processo seletivo, Figura 1.2^{10,12,16}.



Figura 1.2: O sistema de identificação utilizado no Brasil¹⁰. Sendo: PET= poli (tereftalato de etileno), HDPE= polietileno de alta densidade, V= poli (cloro de vinila), LDPE= polietileno de baixa densidade, PP = polipropileno e PS = poliestireno.

A separação de contaminantes ou de outros plásticos do material de interesse é feita de várias maneiras: catação visual e manual, separação magnética e por diferença de densidade, hidrociclones, separação de misturas de plásticos por solvente a quente, etc.. Os métodos instrumentais fornecem importantes informações sobre a estrutura química para a identificação dos polímeros e também auxiliam no processo de separação. Usam-se infravermelho e sensores de ultravioleta para exame contínuo de recipientes e garrafas de plástico^{16,18,19}.

Na reciclagem secundária, o material após a coleta e a separação é submetido à fragmentação mecânica em moinho, sendo coletado em tanques com água e lavado para retirada das impurezas. A secagem do material é realizada em centrífugas, sendo depois aglutinado. Nesse processo são incorporados aditivos como cargas, pigmentos e lubrificantes. O processo de recuperação é feito na extrusora, usando uma rosca que transporta, plastifica e homogeneiza o material dentro de um cilindro aquecido. A massa plástica sai por uma matriz de fita, chapas, tubos, fios, etc. sendo resfriada para produzir o artefato ou os filamentos picotados em grãos de tamanhos uniformes (*pellets*) que poderão ser transformados posteriormente em um produto final^{9,12,17,20}.

O material reciclado pode contribuir decisivamente na oferta de produtos, permitindo que se utilizem polímeros virgens apenas nas aplicações mais nobres, uma vez que o plástico reprocessado pode ser adquirido a 50 % do preço da resina virgem. O valor agregado do granulado dependendo de sua qualidade pode ser maior^{17,21}.

1.2. Polipropileno

Polipropileno foi primeiro sintetizado por Natta em 1954, utilizando-se um sistema catalisador de coordenação constituído de $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$, baseado no sistema de Ziegler usado na síntese do polímero de etileno. O PP isotático apresenta uma estrutura estericamente ordenada e pode ser separado do PP atático amorfo pela solubilidade do último em *n*-hexano. A utilização de outros sistemas de catalisadores dá origem ao PP sindiotático, mais voltado para o uso científico²².

A abertura da ligação dupla da molécula do monômero, resulta na formação de um átomo de carbono assimétrico e, desse modo, forma-se a unidade monomérica com as configurações estéricas R e S, originando diferentes moléculas. Uma sucessão de unidades monoméricas, todas de mesma configuração, resulta no PP isotático, uma sucessão de configurações alternadas regularmente origina o PP sindiotático e uma sucessão aleatória de diferentes configurações define o PP atático, Figura 1.3²².

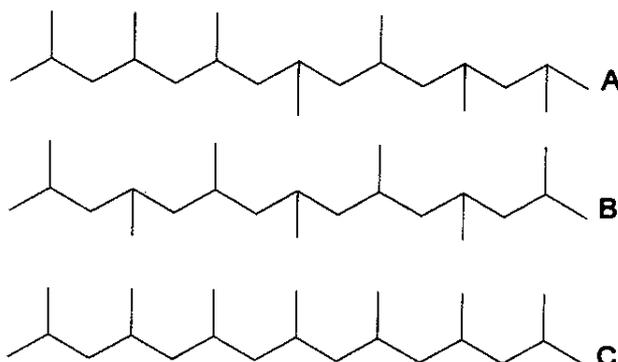


Figura 1.3: Estereoisômeros do Polipropileno: (A) atático; (B) sindiotático e (C) isotático²².

Com o avanço no desenvolvimento de catalisadores pode-se aumentar a porcentagem de PP isotático (maior que 90%) e controlar a distribuição de massa molar²². Hoje existem novas tecnologias de produção de poliolefinas, em particular para o PP, baseadas em metallocenos - catalisadores de última geração compreendendo metais de transição, geralmente zircônio ou titânio, coordenando ligantes ciclopentadienílicos^{23,24}.

O PP comercial é mais que 95% isotático e tem uma massa molar média de $4,0$ a $6,0 \times 10^4$ g/mol²². Se cristaliza com as moléculas em hélice formando uma estrutura esferulítica radial. A cinética de cristalização é controlada por nucleação^{22,25}. O PP é um termoplástico

semicristalino e apresenta densidade em torno de $0,90 \text{ g/cm}^3$, com cristalinidade ao redor de 50 %. Apresenta temperatura de fusão (T_m) em $165 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea (T_g) ao redor de 0°C ²². As propriedades mecânicas do polipropileno são fortemente influenciadas pela massa molar, distribuição de massa molar, estereorregularidade da cadeia e condições de processamento, as quais introduzem orientações, tensões, etc.²⁶. O efeito da massa molar e da cristalinidade no PP é mostrado na Tabela 1.1, porém é necessário uma análise crítica da Tabela já que a cristalinidade depende da massa molar ao afetar as propriedades do PP.

Tabela 1.1: Efeito da massa molar e cristalinidade nas propriedades do PP²²

propriedades	aumento da massa molar	aumento da cristalinidade
módulo de flexão	▼	▲
tensão de ruptura	▼	▲
elongação na ruptura	▲	▼
impacto Izod	▲	▼
dureza	▼	▲
fluidez	▼	-

▲ , aumenta ; ▼ , diminui

O polipropileno é considerado um termoplástico *commodity*, sendo utilizado em moldagem por injeção, sopro e extrusão (geral, termoformagem, fibras e filmes)²². Essa variedade de produtos requer uma seleção cuidadosa do *grade* de acordo com as características do produto e dos equipamentos de processamento²⁶. A grande diversidade de produtos de PP é devido a sua facilidade de processamento, boas propriedades mecânicas (alta resistência à tração e rigidez, aliada a tenacidade, estabilidade dimensional sob altas temperaturas), alta resistência química, eficiente barreira à umidade e transparência quando orientado, baixo custo e baixa densidade^{22,25-27}.

É a resina que registra o maior crescimento nos mercados brasileiro e mundial. O notável crescimento do consumo de PP se deve às novas aplicações e substituição de outros materiais como PVC (12 %), PE (10 %) e metais (7 %) e materiais de engenharia. Por ser um material adequado a formulações, tem o principal campo em aplicações de engenharia como

em autopeças (a fração de PP chega a 50 %/m do total de plásticos utilizados nos carros de passeio europeu) e nos eletrodomésticos²⁸.

1.2.1. Reciclagem de polipropileno

É comum a reciclagem de engradados, carcaças de baterias, produtos de PP de peças automobilísticas, eletrodomésticos, *containers*, filmes, etc.. O PP reciclado pode retomar a aplicação original, como novas caixas de baterias como também ser aproveitado na forma de utensílios domésticos, mangueiras e tubos, embalagens, pedais de bicicleta, *pallets*, tambores, cordas, etc.^{12,4,21,27,29,30}

Na Itália, a Fiat utiliza idéia do reaproveitamento em cascata dos veículos, ou seja, o material plástico utilizado em uma peça, após desmanche é reciclado ganhando uma segunda vida como outro produto, e reutilizado pela própria indústria automobilística ou por outros setores⁹. O polipropileno de para-choques velhos origina tubulações de ar para ventilar as cabines de carros novos, os quais se transformam posteriormente em tapetes e na terceira etapa, o plástico gera combustível para caldeiras de fábricas^{31,32}.

O PP, sem carga e fibra, pode ser identificado para a reciclagem, como um material que possui baixa densidade e por isso flutua na água; queima liberando odor de parafina; e os filmes quando amassados fazem barulho semelhante ao celofane¹².

1.3. Degradação

Os polímeros são macromoléculas, cujos meros são unidos por ligações covalentes. A energia das ligações depende dos átomos conectados e das características químicas e físicas das ligações. Determinados tipos de ligações podem ser sítios de reação na degradação do polímero. Existem várias fontes que podem ser efetivas no fornecimento da energia necessária para quebrar as ligações, como o calor, o esforço mecânico e a radiação³³. Além destes, outros fatores podem ser responsáveis pela redução de energia de dissociação de ligações na cadeia do polímero como: presença de outros polímeros, umidade, estereorregularidade, morfologia, cristalinidade, difusibilidade de gases e aditivos, etc³⁴.

O termo degradação de polímeros é o nome genérico de vários processos usados para indicar mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas, isto é, uma

reação inicial de quebra da ligação covalente na cadeia principal ou grupos laterais da macromolécula, levando a cisão de cadeias, reticulações, ciclizações, despolimerização, moléculas com insaturações e grupos oxigenados. Várias combinações de fatores podem iniciar processos de degradação complexos^{33,35}.

Existem vários modos de classificação da degradação, a mais importante é baseada nos diferentes modos de iniciação: (a) degradação química - um processo induzido sob a influência de agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases reativos, traços de metais, etc.); (b) degradação térmica - dissociações de ligações devido a elevadas temperaturas; (c) degradação mecânica - ocasionada pelas forças de cisalhamento, fraturas, usinagem, etc.; (d) fotodegradação - causadas por radiação, principalmente da região ultravioleta e (e) degradação biológica - gerada por microorganismos ou enzimas³⁵.

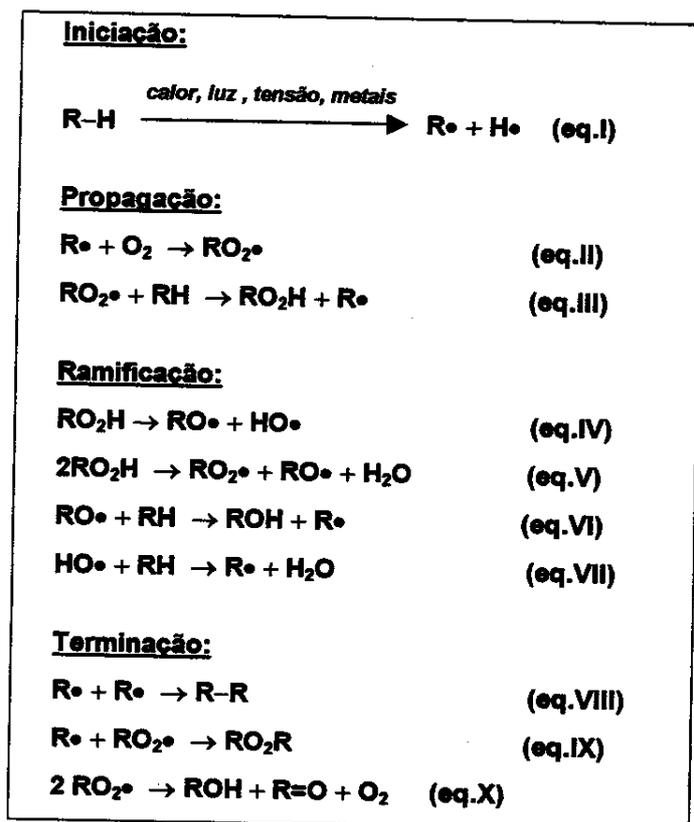
A velocidade de degradação é fortemente influenciada pela temperatura, devido à energia de ativação desses processos³⁵. Frequentemente, há ocorrências simultâneas dos vários modos de degradação de polímeros, como a deterioração oxidativa de polímeros termoplásticos durante o processamento, a qual se baseia na ação simultânea do calor, tensões mecânicas e oxigênio^{33,36}. É muito difícil distinguir entre degradação térmica e termoquímica, porque os materiais poliméricos são raramente puros, as impurezas e aditivos presentes podem catalisar ou reagir com a matriz polimérica³⁵. A existência de grupos cromóforos nas macromoléculas e em aditivos é pré-requisito para a iniciação de reações fotoquímicas³³.

A degradação oxidativa começa pela ruptura de ligações nas cadeias do polímero induzida por fatores como termólise, fotólise e tensão mecânica, gerando radicais livres que são capazes de reagir com o oxigênio^{33,37}. A reação do oxigênio molecular (residente ou atmosférico) com o polímero é altamente endotérmica, e portanto, lenta a baixas temperaturas. Fatores que aumentem a produção de radicais elevam a velocidade de oxidação do polímero. Peróxidos ou outros compostos oxigenados incorporados no polímero durante sua síntese ou processamento podem aumentar sua suscetibilidade a oxidação. Vários compostos, como resíduos de catalisadores, diminuem o período de indução e aceleram a oxidação. Metais de baixa valência podem acelerar a oxidação por decomposição de hidroperóxidos formados nos primeiros estágios da oxidação³³.

A reação de oxidação do polímero geralmente mostra um período de indução durante o qual nenhuma mudança visível ocorre no material. Após o período de indução, a taxa de

oxidação aumenta rapidamente (autocatálise) : os primeiros produtos formados na oxidação promovem a degradação³³.

A oxidação de polímeros é descrita por uma reação em cadeia de radicais livres³⁷. O mecanismo básico do processo de oxidação de polímeros está ilustrado no Esquema 1, a seguir, sendo RH = Polímero:



Esquema 1: Mecanismo simplificado de oxidação de polímeros^{5,33,38-40}

Os radicais livres inicialmente gerados (eq.I) são envolvidos em reações de propagação que levam a formação de radicais peroxílicos (eq.II) e conseqüentemente os hidroperóxidos (eq.III)³⁷. A etapa de propagação (eq.II) ocorre rapidamente, enquanto que a etapa (eq.III) é determinante³⁸.

Reações radicalares em cadeia, as quais envolvem radicais alquil e alquilperoxil como espécies propagadoras, ocorrem em termo e fotoxidações de polímeros. Hidroperóxidos são os principais iniciadores de ambos processos de oxidações. A história termoxidativa de polímeros determina, em muitos casos, seu comportamento fotoxidativo³⁷.

A decomposição monomolecular dos hidroperóxidos (eq.IV) necessita de elevada energia de ativação e se torna importante em temperaturas superiores a 150 °C ou sob a

influência da luz^{33,38}. Os íons metálicos tais como: titânio, cromo, cobre, ferro, manganês e cobalto, podem acelerar a reação de oxidação catalisando a decomposição do hidroperóxidos (eq.XI):



As reações de decomposição de hidroperóxidos (eq.IV) e (eq.V) tomam-se as reações mais importantes no processo de autooxidação, produzindo mais radicais e produtos de oxidação como cetonas pela cisão β do radical alcoxil do PP^{33,37}. Os radicais formados são capazes de promover termo e fotooxidação^{11,38,37}.

Os hidroperóxidos e seus produtos de decomposição são responsáveis pelas mudanças na estrutura molecular e massa molar dos polímeros, refletindo em perdas nas propriedades mecânicas (impacto, flexão, resistência à tração e alongação) e mudanças nas propriedades físicas (perda de transparência, microfissuras, amarelecimento)^{5,37}.

Fatores físicos e morfológicos também podem influenciar a estabilidade dos polímeros³³. A velocidade de difusão do oxigênio em polímeros e a mobilidade dos radicais formados é maior na região amorfa, as quais podem ser diminuídas pelo aumento de cristalinidade e orientação molecular. As impurezas, como resíduos de catalisadores, peróxidos ou grupos carbonílicos podem ser incorporados na região cristalina ou na fase amorfa dependendo das condições de cristalização e mobilidade. A cisão de cadeias na região amorfa (ligações intercristalinas) leva a reestruturação, aumento da cristalinidade e eventualmente formação de fissuras da superfície (concentração de tensão), resultando no polímero quebradiço^{5,36}.

A degradação pode ser útil em algumas aplicações como em determinados processos de reciclagem, para obter produtos com tempo de vida programado, acertar índices de viscosidade, obter informações sobre polimerizações, etc.³³⁻³⁵.

1.3.1. Degradação de Polipropileno

O Polipropileno contém em sua unidade monomérica carbonos terciários de energia de ligação C-H menor que os demais da cadeia, sendo portanto sítios fracos em muitas reações de degradação do PP³³. Durante os diferentes estágios de ciclo de vida do polímero (síntese, armazenagem, processamento e uso final) o PP é susceptível a degradação oxidativa,

principalmente em temperaturas maiores que 100°C. A reação dominante é cisão da cadeia por ataque de radicais livres nos carbonos terciários da cadeia principal, gerando grupos hidroxilas e carbonilas²⁶. A degradação oxidativa do polipropileno é uma reação em cadeia radicalar, baseada no Esquema 1 de oxidação mostrado anteriormente^{22,26}. As alterações na estrutura do PP devido à degradação causam aumento do índice de fluidez do fundido (MFI) com diminuição da viscosidade devido a diminuição da massa molar, com perdas consideráveis nas propriedades mecânicas, tornando o material mais quebradiço e amarelado^{15,40}.

Por sofrer facilmente cisão das cadeias o PP é raramente processado e utilizado sem aditivos, como os antioxidantes^{41,42}. Aditivos são sempre incorporados ao PP nas plantas de manufatura²⁶.

1.4. Aditivos

Os plásticos são atualmente muito utilizados por causa das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas combinadas com a facilidade de processamento e baixo custo. Porém os plásticos são raramente utilizados na forma pura, sendo necessário passar por etapas de compostagem, onde há incorporação de aditivos. Dependendo das propriedades e utilização do produto final adicionam-se antioxidantes, estabilizantes, agentes anti-chama, plastificantes, modificadores de impacto, expansores, pigmentos, cargas, etc.^{43,44}.

1.4.1. Antioxidantes

As perdas nas propriedades dos polímeros pela degradação oxidativa induzida por temperaturas altas, impurezas, luz, tensão mecânica, etc., podem ser inibidas ou retardadas pela adição de antioxidantes³⁷. Se baseiam na interceptação ou transformação de radicais livres que surgem durante o ciclo de vida do polímero, em produtos de transformação estáveis⁴². Dependendo do modo de ação são classificados em antioxidantes primários e secundários³⁷.

1.4.1.1. Antioxidantes primários

Os antioxidantes primários, geralmente fenóis estericamente bloqueados (Figura 1.4) ou aminas secundárias, são geralmente utilizados para estabilizar poliolefinas no processamento e uso final, a longo tempo^{38,40,43,45}.

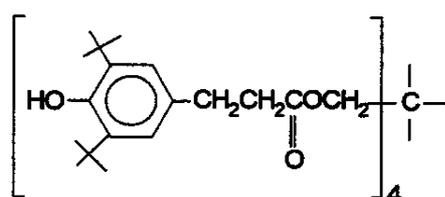
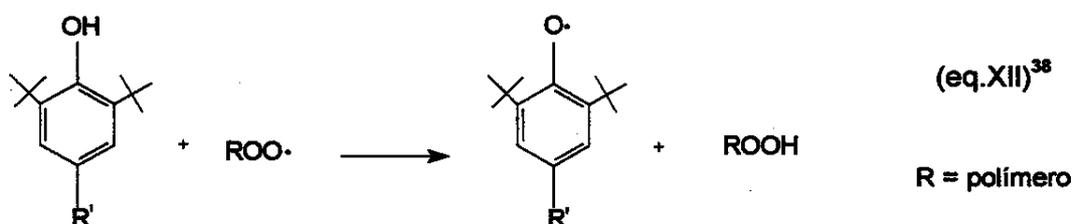


Figura 1.4: Antioxidante primário Irganox 1010[®], mais utilizado em poliolefinas³⁸

sendo: $\text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_3$

De acordo com o Esquema 1, mecanismo de oxidação mostrado no item 1.3, os antioxidantes primários interferem na eq.II e, principalmente, na eq.III, competindo com o polímero e prevenindo as reações de ramificação (eq.IV). O radical formado por ser estabilizado por ressonância, menos ativo que $\text{POO}\cdot$, interrompe a propagação da cadeia e protege o polímero. Abaixo encontra-se a reação com o antioxidante (eq.XII):^{38,40,43,45}



1.4.1.2.- Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários são aditivos de processamento que previnem e inibem a geração de radicais livres reagindo com os hidroperóxidos. Tioéteres, sulfetos e fosfitos são os grupos mais representativos. Na Figura 1.5 um exemplo típico de fosfito utilizado comercialmente³⁸.

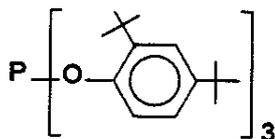


Figura 1.5: Antioxidante secundário Irganox 168[®], mais utilizado em poliolefinas ³⁸

Os antioxidantes secundários são usados em combinação com os fenóis estericamente impedidos e outros estabilizantes, porém os compostos de fósforo estericamente impedidos são suficientemente ativos para proteger o consumo excessivo de fenóis e substituí-los na estabilização durante o processamento de poliolefinas. Funcionam como antioxidantes por uma variedade de mecanismos dependendo das suas estruturas, da natureza do substrato a ser estabilizado e das condições da reação.^{11,41,46}

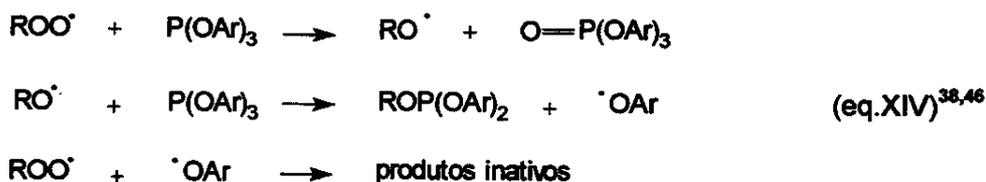
A- Ação antioxidante por decomposição de hidroperóxidos

Todos os fosfitos e fosfonitos decompõem os hidroperóxidos, reduzindo-os a álcoois e os correspondentes ésteres de fosfato, por um mecanismo não radicalar. Dessa forma suprimindo a etapa de ramificação de cadeia (eq.IV) no mecanismo de oxidação visto no item 1.3 ^{42,46,47}. Na equação (XIII) encontra-se a reação com o fosfito.



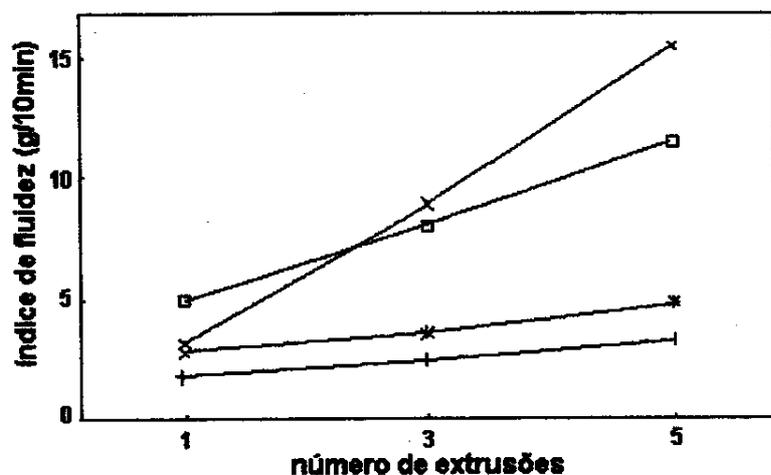
B- Ação antioxidante por interrupção da reação em cadeia

Fosfitos de arila, particularmente os estericamente impedidos, podem agir como antioxidantes primários, competindo com as etapas (eq.III) e (eq.VI) no esquema de oxidação (item 1.3) pelo aniquilação dos radicais RO_2^\cdot (peroxila) e RO^\cdot (alcoxila), interrompendo a reação em cadeia no curso da autooxidação por reação direta ou pela habilidade de liberar fenóis por hidrólise em altas temperaturas, como mostrado na Equação (XIV)^{42,46,47}.



1.4.1.3. - Mistura de aditivos

É comum a utilização de misturas de estabilizantes no processamento; uma maneira de incorporar diferentes aditivos em apenas um produto final e ter igual ou maior função de proteção contra a degradação. Se a formulação exige pequenas quantidades de diferentes aditivos, estes podem ser melhor incorporados e fornecem melhor homogeneidade na matriz estando na forma compactada ou pré-misturados. As misturas de aditivos mais comuns para poliolefinas são combinações de fenóis e fosfitos. Tipicamente a quantidade de cada aditivo é 0,05 a 0,2 %m/m. A figura 1.6 mostra que a associação entre o fenol e o fosfito estericamente impedidos, produz um efeito de estabilização mais pronunciado do que a soma dos efeitos individuais dos aditivos. Isto demonstra o sinergismo entre estes aditivos. A razão 2 Irgafos 168[®] : 1 Irganox 1010[®] é uma das misturas mais utilizadas para controle da massa molar do PP, chamada de Irganox B215^{11,26,41,44,48-50}.



Condições:

- MFI: 230 °C/ 2,16 Kg
- extrusão: 260 °C

Figura 1.6: Variação da fluidez do fundido de PP em função do número de extrusões para diferentes formulações: (x) 0,10 % Irgafos 168[®], (□) 0,10 % Irganox 1010[®], (*) 0,05 % Irgafos 168[®] + 0,05 % Irganox 1010[®] e (+) 0,10 % Irgafos 168[®] + 0,05 % Irganox 1010[®] 41.

A Figura 1.7 mostra o efeito da adição de 0,05% de fosfito Irgafos 168[®] (→) durante várias etapas da degradação induzidas por múltiplas extrusões. Todas as amostras contém inicialmente 0,05% de antioxidante fenólico Irganox 1010[®] (formulação base), incorporando-se o fosfito em diferentes etapas de extrusão. A formulação base (curva superior - "Δ") apresenta

um grande aumento do MFI com os ciclos de processamento. A adição do fosfito Irgafos 168[®] na formulação base, em qualquer etapa da múltipla extrusão, aumenta a estabilização do material demonstrando o efeito sinérgico entre os aditivos. Um valor menor de MFI é obtido se o Irgafos 168[®] for adicionado desde a primeira etapa da extrusão (curva "+"). A aditivação deste o início do processamento assegura estabilizantes suficientes para minimizar a degradação durante as etapas seguintes e garante a qualidade do reciclado^{41,51}.

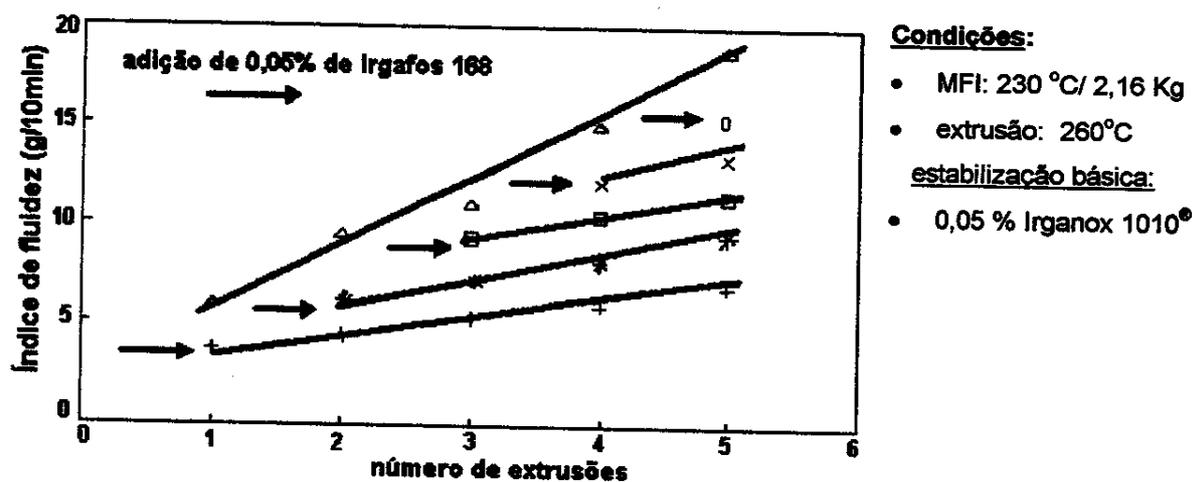
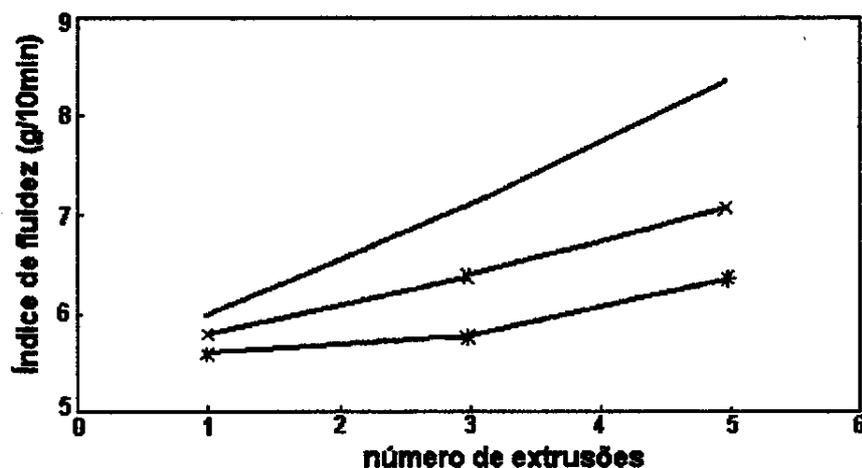


Figura 1.7: Efeito da adição do Irgafos 168[®] no índice de fluidez do PP por extrusões múltiplas: (Δ) formulação base, contendo apenas 0,05 % Irganox 1010[®], (+) adição de 0,05 % Irgafos 168[®] a formulação base desde a 1^a etapa de extrusão, (*) adição de 0,05 % Irgafos 168[®] a formulação base na 2^a etapa de extrusão, (\square) adição de 0,05 % Irgafos 168[®] na 3^a etapa de extrusão, (x) adição de 0,05 % Irgafos 168[®] na 4^a etapa de extrusão e (0) adição de 0,05 % Irgafos 168[®] na última etapa de extrusão^{41,51}.

Comercializam-se misturas de aditivos, como Recyclostab[®] e Recyclossorb[®], da Ciba-Geigy, direcionados para melhorar as propriedades dos materiais reciclados.

Recyclostab 411[®] é uma mistura de antioxidante fenólico e co-estabilizantes. Utilizado para dar estabilidade de processamento e proteção térmica ao longo do tempo em poliolefinas recicladas e misturas de polímeros⁵². Dependendo da aplicação, é utilizado na concentração de 0,1 a 0,6 %¹¹. A Figura 1.8 mostra a estabilização do processamento do PP biorientado com a utilização do aditivo Recyclostab 411[®] em relação a mistura Irganox B215^{51,52}.

**Condições:**

- MFI: 230 °C/ 2,16 Kg
- extrusão: dupla rosca, max. 230 °C

Figura 1.8: Variação da fluidez do fundido de filmes de PP bi-orientado aglomerado em função do número de extrusões para diferentes formulações: () referência, (x) 0,20 % de 2 Irganox 168[®] : 1 Irganox 1010[®] e (*) 0,20 % Recyclostab 411[®] ⁵¹.

1.4.2. Pigmentos

São usados para dar uma aparência atrativa, proteção e identificação. Os pigmentos são inorgânicos ou orgânicos e são insolúveis na maior parte dos solventes e polímeros^{43,45,53}.

Os pigmentos usados na coloração de PP são usualmente empregados sob a forma de *Masterbatches*. O *Masterbatch* surgiu para diminuir a dificuldade de se lidar com pigmentos em pó, contaminações, perdas e dosagens de cores. Compõe-se de uma mistura homogênea do pigmento e/ou aditivo (até 50%) em uma resina compatível, onde são agregados lubrificantes (estearatos e graxas de PE ou PP) para ajudar na dispersão, e as vezes carbonato de cálcio para diminuir os custos. A diluição do *Masterbatch* nas concentrações requeridas para o produto final assegura uma melhor dispersão. A concentração do(s) pigmento(s) no produto final varia de 0,1 a 2 %, dependendo da função desejada^{49,54-56}.

1.4.2.1. Negro de Fumo

O negro de fumo (NF), é uma forma particulada esférica de carbono industrial produzido por decomposição térmica de hidrocarbonetos, Figura 1.9. Existem vários métodos de manufatura, as plantas do tipo *Fumace* são as mais comuns por apresentar um maior

controle das propriedades químicas e físicas. Apresenta-se, normalmente, na forma de grãos facilitando o transporte e a penetração nas massas. É utilizado em muitas resinas com o objetivo de fornecer coloração, proteção a radiação ultravioleta e condutividade térmica ou atuar como carga reforçante. Por causa da sua natureza ácida, age como captador de radicais e decompositor de hidroperóxidos⁵⁷⁻⁶².

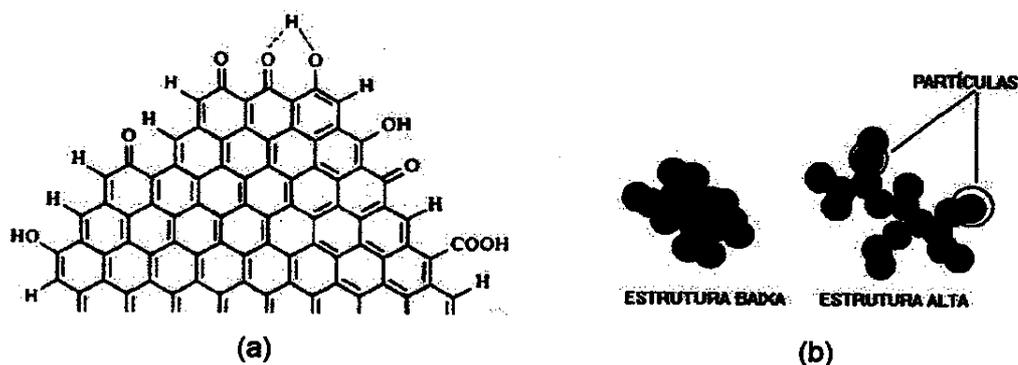


Figura 1.9: Estrutura típica do negro de fumo: (a) presença de grupos oxigenados na superfície⁶³ e (b) Partículas de negro de fumo agregadas em cachos⁶⁰.

As partículas de NF ligam-se aleatoriamente formando agregados primários (chamados de estrutura), os quais também se interligam em aglomerados como cachos de uvas. A estrutura indica não só o número de partículas que o compõe, mas a maneira na qual elas estão fundidas (Figura 1.9b). Muitas partículas com ramificações: estrutura alta; poucas partículas e forma compactada: estrutura baixa. Quando as partículas diminuem os agregados primários tomam-se menores^{57,60}.

Deve-se escolher o *grade* de NF que melhor se adapte as propriedades desejadas, tendo por base a área superficial ou tamanho de partícula, estrutura, química da superfície, interações com a matriz polimérica, dispersibilidade e processabilidade, conforme Tabela 1.2.⁵⁷⁻⁶². Os diferentes tipos de negros de fumo podem ser classificados segundo a Norma ASTM D 1765, usado principalmente para borrachas. Dispersão otimizada é aquela que separa os aglomerados de negro de fumo em discretos agregados primários cobertos completamente com a resina^{57,60}.

Tabela 1.2: Efeito do tamanho da partícula e da estrutura nas propriedades dos plásticos^{57,58}

propriedades	alta área superficial* (partícula pequena)	baixa área superficial* (partícula grande)	alta estrutura**	baixa estrutura**
intensidade da cor preta	mais escuro	mais claro	menor	maior
poder de tingimento	maior	menor	menor	maior
incorporação de resina	mais lento	mais rápido	mais rápido	mais lento
viscosidade	maior	menor	maior	menor
dispersão	mais difícil	mais fácil	mais fácil	mais difícil
brilho	-	-	menor	maior
condutividade	maior	menor	maior	menor
absorção UV	melhor	pior	-	-
capacidade de carregamento	-	-	menor	maior
custo	maior	menor	-	-

(*) A área superficial é determinada pela absorção de nitrogênio ou iodo e (**) a estrutura do NF pelo teste de adsorção de dibutilftalato (DBP)⁶⁰.

O NF para coloração é utilizado na faixa de 0,5 a 2 % de concentração dependendo muito da intensidade de cor negra desejada no produto final. A coloração negra do NF é criada por dois mecanismos: forte absorção de luz visível e por ser constituído de pequenas partículas (< 1µm) que o tornam um fraco espalhador da luz. Uma parte da luz incidente não absorvida é espalhada na mesma frequência em todas as direções, mas com intensidades diferentes. Partículas pequenas por formarem estruturas menores apresentam maior área superficial e portanto absorvem mais a luz incidente e espalham menos, resultando no favorecimento da intensidade do espalhamento na direção da luz incidente. O que significa luz não absorvida penetrando no polímero e menos luz voltando para o observador. Assim, enquanto os mecanismos de absorção e espalhamento da luz visível na direção da luz

incidente são sinérgicos para a intensidade de cor negra, absorção e espalhamento da luz UV na direção da luz incidente são antagônicos na eficiência de estabilização de ultravioleta^{57,60}.

Na escolha do pigmento deve-se levar em consideração as interações polímero-pigmento e pigmento-estabilizante⁵³. Interações com o NF surgem da natureza da superfície do negro de fumo, o qual apresenta ácidos fracos na superfície na forma de fenóis, ácidos carboxílicos e derivados de hidroquinonas, Figura 1.9a. Quanto maior a acidez do negro de fumo maior a estabilização da resina, porém menor o efeito do antioxidante nesta estabilização, devido a maior absorção e subsequente reação do antioxidante com o negro de fumo, principalmente com a diminuição da temperatura. No estado sólido o NF é um ótimo antioxidante^{53,64}. Em temperaturas bem acima de 200 °C esse efeito é minimizado⁵³. O NF pode ser sinérgico ou antagônico com antioxidantes fenólicos e aminas dependendo das concentrações, estruturas, etc.^{43,65}.

A superfície ativa do NF pode induzir um tipo particular de cristalização ou alterar o seu mecanismo por adsorção das cadeias do polímero na superfície do pigmento. O NF pode agir em baixas concentrações como agente de cristalização, afetando o tamanho do esferulito^{66,67}.

1.5. Extrusão

A função básica da extrusora é transportar, plastificar e misturar um ou diferentes materiais formando uma massa homogênea que será moldada dependendo do tipo de aplicação. O processo de extrusão é utilizado para produzir continuamente produtos com dimensões unidirecionais como: fios, fibras, cabos, tubos, mangueiras, perfilados, chapas, filmes e laminados, *parison* para moldagens por sopro, co-extrusão e para obter um material adequadamente plastificado para o processo de injeção⁶⁸⁻⁷⁰.

O polímero na forma de grânulos ou pó, gravitacionalmente alimenta a rosca sem-fim através de um funil. A rosca, movimentada por motores elétricos com engrenagens redutoras, transporta as partículas para dentro do cilindro onde o material será plastificado, homogeneizado e pressurizado. O cilindro é aquecido por resistências elétricas, apresentando termopares que registram e controlam as temperaturas do processamento. A fluidificação do material vem do contato com as paredes aquecidas do cilindro, e pela geração de calor de atrito interno da massa viscosa e do cisalhamento entre as paredes do cilindro/rosca. O

polímero uniformemente fundido é bombeado, passando pelo porta-filtro e tela, que filtram as impurezas e grãos não fundidos e auxiliam, ao criar uma contrapressão, na fusão e na homogeneização do material. A massa fundida é forçada contra uma matriz fixa no final do canhão (cabeçote ou matriz), onde toma o formato final do produto extrudado^{68,70}.

As principais variantes de processamento são: a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura ao longo do barril e do cabeçote. Os equipamentos auxiliares da extrusão tem a função de solidificar o material que sai da extrusora, cortá-los ou enrolá-los em tamanhos específicos para serem embalados e armazenados⁶⁸. O processo é mostrado na Figura 1.20.

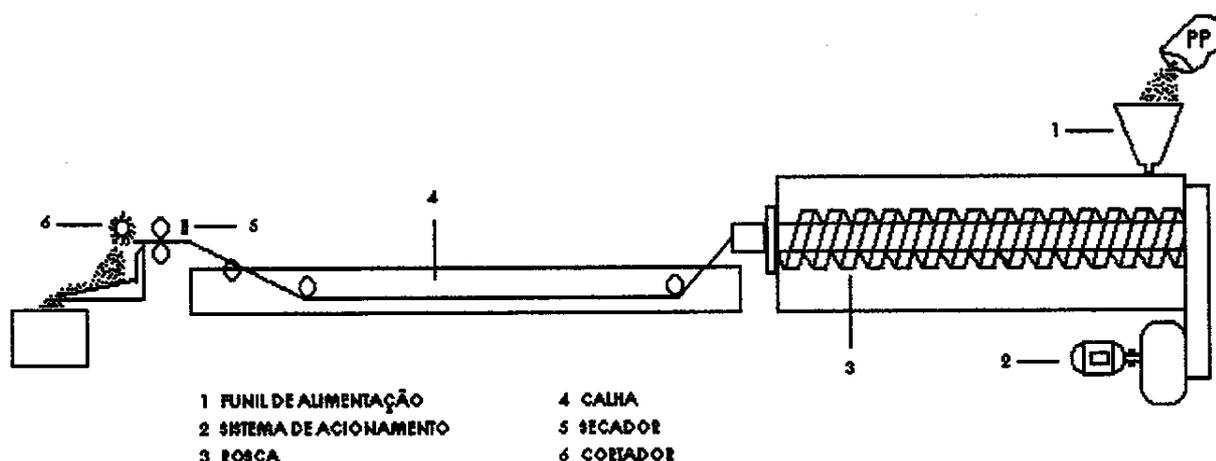


Figura 1.20: Esquema geral de uma linha de extrusão

A rosca é o elemento mais importante de uma extrusora. Os detalhes do projeto de rosca tais como: número e tamanho dos filetes, perfil de profundidade do canal, relações geométricas (L/D , razão de compressão) e sistemas de degasagem e mistura, contribuem para a qualidade de mistura e plastificação, e dependem das propriedades intrínsecas do polímero, do tipo de matriz para extrusão e da taxa de produção desejada. Cada polímero tem uma configuração de rosca mais adequada ao seu processamento⁶⁸⁻⁷⁰.

A relação L/D é a razão entre o comprimento (L) do cilindro e o diâmetro nominal (D), influenciando na capacidade de homogeneização, mistura e transferência de calor. Define-se a taxa de compressão de uma rosca como sendo a razão entre o volume do canal na zona de alimentação e do canal na zona de dosagem, influenciando na transferência de calor, produtividade e auxiliando na liberação de gases residuais⁷⁰.

A rosca é dividida em três seções: alimentação, compressão e dosagem, as quais apresentam funções distintas ao longo do seu comprimento^{68,69}, Figura 1.21 e Tabela 1.3.

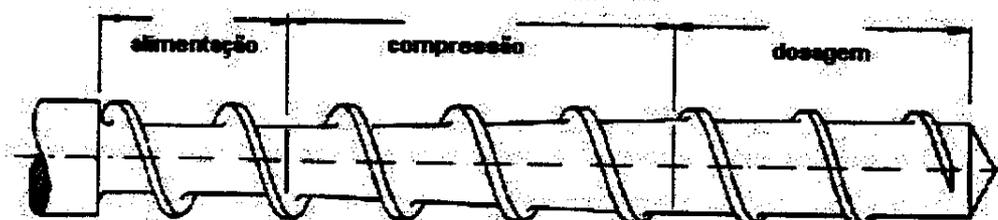


Figura 1.21: Geometria de uma monorosca convencional⁷¹

Tabela 1.3: Funções das zonas de uma rosca^{68,69}

zonas	altura do filete	funções
alimentação ou transporte	profundo	<ul style="list-style-type: none"> •alimentar o equipamento com o material sólido, transportando-o para as zonas subsequentes do cilindro
compressão ou plastificação	profundidade decrescente	<ul style="list-style-type: none"> •compactar e fundir o material empurrando o ar residual para zona de alimentação ou para área de degasagem •pode conter dispositivos de mistura
dosagem ou homogeneização	raso	<ul style="list-style-type: none"> •homogeneizar a massa fundida, proporcionando-lhe uniformidade de temperatura •dosar o fluxo de material para a matriz, proporcionando uma produção uniforme sem pulsações •pode acoplar ponta misturadora

Muitas extrusoras são equipadas com roscas de dois estágios, apresentando zona de degasagem para remoção da umidade e de outros voláteis indesejáveis na qualidade do produto. O primeiro estágio é semelhante a uma monorosca convencional, seguida do

segundo estágio com uma zona de decompressão, a qual apresenta um aumento da profundidade do canal, permitindo o escape de voláteis, Figura 1.22⁷¹.

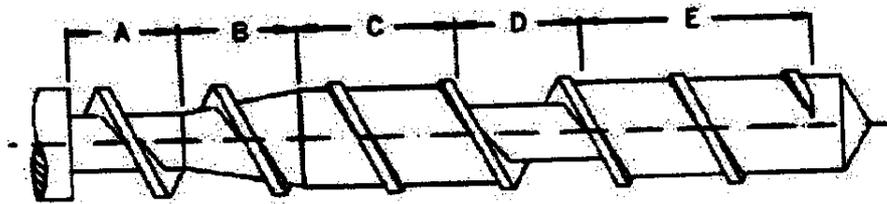


Figura 1.22: Monorosca de duplo estágio apresentando as seguintes zonas: (A) alimentação, (B) compressão, (c) bombeamento, (D) degasagem e (E) bombeamento⁷¹.

Recomenda-se o uso de dispositivos de mistura na rosca quando se deseja boa qualidade do fundido, com aumento da capacidade da mistura em condições estáveis de extrusão e também incorporação de aditivos sólidos e líquidos⁷². Misturadores dispersivos são usados quando aglomerados de aditivos e cargas necessitam ser quebrados através de alto cisalhamento (Figura 1.23a). Misturadores distributivos são os mais utilizados, empregados em homogeneização térmica do fundido e mistura de polímeros (Figura 1.23b)⁷¹.

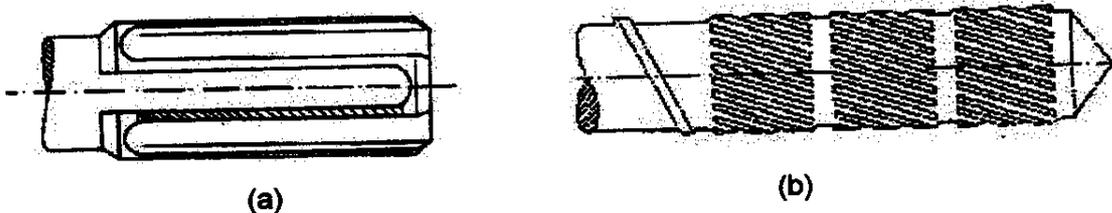


Figura 1.23: Dispositivos de mistura incorporados a rosca: (a) dispersivo e (b) distributivo⁷¹.

As extrusoras pode ser constituídas de uma, duas ou mais roscas. As extrusoras de rosca única (monoroscas) são mais utilizadas em geral para a transformação de termoplásticos. As extrusoras de dupla rosca são muito empregadas para a transformação de PVC e produção de compostos (misturas, concentrados de cor, incorporação de cargas, etc.) que proporcionam excelente homogeneização. A Figura 1.24 apresenta a disposição das dupla roscas. Existem diferentes possibilidades de sentido de rotação^{70,71}.

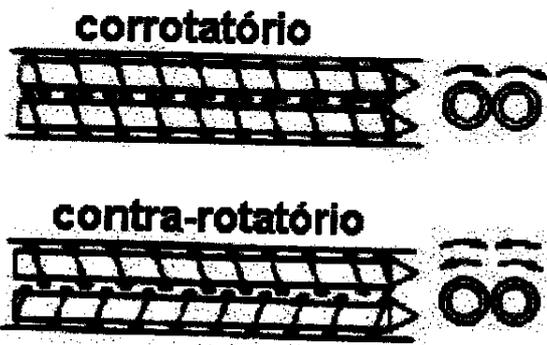


Figura 1.24: Sistema de extrusão com dupla rosca⁷¹.



CAPÍTULO 2 - Objetivos

OBJETIVOS

Este projeto surgiu da necessidade de estudos na área de reciclagem de resíduo sólido urbano para se obter um material reciclado granulado com qualidade e preço competitivos com o mercado de resinas virgens. O reaproveitamento de resíduos plásticos representa não só uma solução para o meio ambiente mas também, uma alternativa econômica para o setor produtivo.

Neste sentido iremos produzir e otimizar misturas de polipropileno virgem (PPv) e polipropileno pós-consumo (PPpc) aditivadas com negro de fumo e antioxidantes. Obter o material granulado com índice de fluidez 10g/10min e outras propriedades pré-determinadas para comparação com resina virgem, objetivando processamento por injeção.

Observando aspectos técnicos e econômicos e em função de sua grande versatilidade, o material escolhido para este trabalho foi o polipropileno isotático.



CAPÍTULO 3 - Parte Experimental

3.1. Materiais

3.2. Métodos de Caracterização das Amostras

3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

3.2.1.1. Tempo de Indução Oxidativo

3.2.2. Análise Termogravimétrica

3.2.3. Índice de Fluides do fundido

3.2.4. Ensaio de Tração

3.2.5. Microscopia Óptica

3.2.6. Fluorescência de Raio-X

3.2.7. Calcinação em Mufla

3.3. Metodologia

3.3.1. Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex

3.3.2. Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado

3.3.3. Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex

3.3.4. Preparação de *Masterbatch* de negro de fumo e Recyclostab 411[®] no laboratório

3.3.4.1. *Masterbatch* laboratorial de negro de fumo (MASTER NF_L)

3.3.4.2. *Masterbatch* laboratorial de Recyclostab 411[®]

3.3.4.3. Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab 411[®] na mistura polipropileno virgem e polipropileno pós-consumo

3.3.5. *Masterbatch* comercial de negro de fumo (MASTER NF_C)

3.3.6. Determinação de equações de resposta

3.3.7. Efeito do número de ciclos de Processamento

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

- Polipropileno pós-consumo foi fornecido pela empresa Proceplast, a qual separa, limpa, mói e seca os resíduos plásticos proveniente do lixo urbano da região de Campinas. A empresa forneceu polipropileno de artefatos rígidos de processo de sopro e injeção como baldes, potes de margarina, etc. separados por catadores no lixão, portanto um material basicamente pós-consumo.
- Os polipropilenos virgens, homopolímeros, *grades* de injeção com distribuição de massa molar larga, foram fornecidos pela OPP Petroquímica:
 - ✓ H301 - índice de fluidez de 10 g/10 min.
 - ✓ H201 - índice de fluidez de 20 g/10 min.
- Um polipropileno com corante vermelho (balde)
- Os aditivos usados foram :
 - ✓ Recyclostab® 411, Ciba-Geigy. Indicação do fabricante para reciclagem de PE, PP e misturas de poliolefinas.
 - ✓ Negro de fumo BP160, Cabot
 - ✓ *Masterbatch* de negro de fumo PP-2032, Cromex (composto de 35 %m/m de NF Copeblack 49 da Coperbrás e 16% CaCO₃)

Os negro de fumos BP160 e o Copeblack do *Masterbatch* Cromex, adquiridos para coloração das formulações, apresentam as propriedades descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Especificações dos tipos de negro de fumo utilizados fornecidos pelos fabricantes

negro de fumo	área superficial (m ² /g)	tamanho de partícula (nm)	poder de tingimento (%)	adsorção de DBP (cm ³ /100g)
BP 160	35	50	60	90
Copeblack 49	40	50	52-62	116-126

Obs: O NF Copeblack 49 é classificado pelo fabricante segundo a ASTM D1765 como N550.

3.2. Métodos de caracterização das amostras

Uma diversidade de métodos tem sido desenvolvida a fim de analisar a estabilidade térmica, as propriedades reológicas e mecânicas de polímeros, principalmente analisar processos de degradação³³. Os métodos utilizados neste trabalho e as condições de ensaio estão descritos a seguir:

3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

É uma técnica que mede a diferença entre o fluxo de calor da amostra e da referência, monitorada contra o tempo ou temperatura em uma atmosfera controlada. Usada para determinar mudanças físicas como entalpias e temperaturas de fusão, cristalização, capacidade calorífica, transição vítrea, diagramas de fase e reações químicas como decomposições, curas e oxidações^{73,74}.

Utilizou-se um Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo 910 da Du Pont Instruments para análise das amostras (6 mg). Taxa de aquecimento de 10 °C/min de 50 a 200 °C em fluxo de 100 ml/min de argônio. Determinou-se a temperatura de fusão e entalpia de fusão (ΔH_f) e, em alguns casos, o grau de cristalinidade (X_c) calculado da seguinte forma:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \quad \text{sendo } \Delta H_{100\% \text{ cristalino}} = 209,0 \text{ J/g}^{75}$$

3.2.1.1. Tempo de Indução Oxidativo (OIT)

É um teste padrão utilizado para comparar estabilidades de poliolefinas, outros polímeros e óleos, os quais degradam quando aquecidos em atmosfera oxidante. Sendo também utilizado para verificar a eficiência relativa de antioxidantes, principalmente os primários^{73,76}.

Utilizou-se o equipamento DSC, modelo 910 da Du Pont Instruments com acessório de troca de gás. A amostra (10 mg) foi aquecida em panela de alumínio aberta, sob atmosfera de nitrogênio (50 ml/min) até à temperatura de 190 °C ou 200 °C. Ao atingir esta temperatura, manteve-se em isoterma sob fluxo de oxigênio (50 ml/min), até detecção da reação oxidativa. O tempo entre a introdução do oxigênio até o início da oxidação exotérmica define o OIT, medido na intersecção da linha de base com a reta da

inclinação exotérmica, segundo Norma ASTM D-3895 (ver Figura 3.1)^{73,76,77}. Algumas amostras foram feitas em duplicatas.

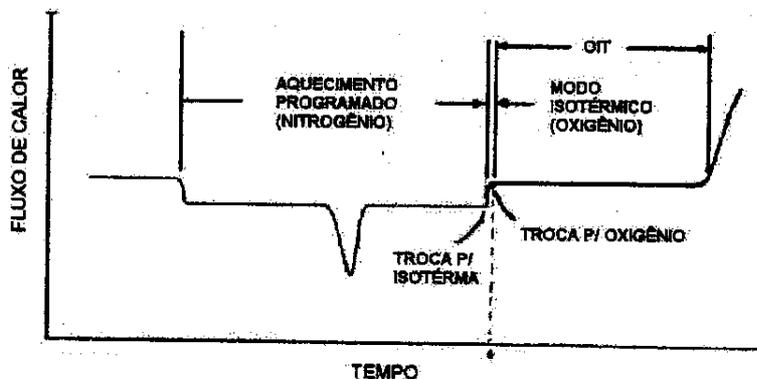


Figura 3.1-: Determinação do OIT - curva térmica baseada no tempo⁷⁷.

3.2.2- Análise Termogravimétrica (TG)

Consiste na medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo sob uma atmosfera controlada. Utilizada em reações de cinética, estudos de plastificantes ou perdas de solventes, degradação, sorção e desorção, e análise de cargas^{73,74}.

Utilizou-se o Analisador Termogravimétrico, modelo 2050 da TA Instruments para avaliar:

- estabilidade térmica de algumas formulações: amostras de 12 mg, velocidade de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio) ou ar sintético. O valor calculado foi a temperatura de degradação aparente a 5 % de perda de massa ($T_{d5\%}$)⁷⁸.
- concentração do negro de fumo em *Masterbatch*: amostras de 18 mg de PPv H201, NF e o MASTER NF_L, velocidade de aquecimento de 100 °C/min até 800 °C em atmosfera de argônio, em duplicata (relativo ao item 3.3.4.1)⁷⁹.

3.2.3- Índice de Fluidez do fundido (MFI)

As propriedades reológicas ou de fluxo de polímeros são importantes para fabricantes de resinas, processamento e fabricação de equipamentos. Um teste simples e popular de controle de qualidade que indica a processabilidade do material é o índice de

fluidez do fundido. Como o este método depende, além de outras propriedades, da massa molar, pode ser usado para monitorar processos de degradação⁸⁰.

Os testes foram realizadas em um Plastômetro, modelo MI3 da DSM. O peso de um pistão força o polímero fundido no cilindro através de uma matriz segundo a Norma ASTM D-1238⁸¹ - condição L (temperatura do cilindro igual a 230 °C e carga de 2,16 Kg). As amostras extrudadas foram cortadas automaticamente em intervalos de tempos constantes e pesadas. A grandeza foi expressa em g/10min. Os valores encontrados correspondem a uma média de pelo menos 2 determinações.

3.2.4- Ensaio de Tração

Testes físicos em polímeros são aplicados para se obter valores numéricos de propriedades mecânicas para identificação ou classificação de materiais, também são utilizados como indicadores de degradação. As propriedades de tração são freqüentemente usadas para controle de qualidade⁸⁰.

Os testes foram conduzidos em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC, segundo Norma ASTM D-638⁸², com corpos-de-prova na forma de gravata. Para o corpo-de-prova tipo IV usou-se uma velocidade de deslocamento de 20 mm/min e para o corpo-de-prova tipo I de 40 mm/min (Figura 3.2). As velocidades dos ensaios foram escolhidas em função de testes preliminares com cada tipo de corpo-de-prova. Determinaram-se a tensão na ruptura (σ_b) e a alongação na ruptura (ϵ_b) e o módulo de elasticidade (E). As médias correspondem a pelo menos 6 corpos de prova.

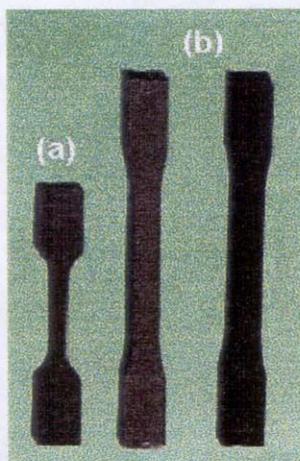


Figura 3.2: Corpos-de-prova para ensaios de tração segundo Norma ASTM D-638: (a) Tipo IV e (b) Tipo I, corpo-de-prova cinza corresponde a formulação sem NF e o preto com NF.

3.2.5- Microscopia Óptica

O Microscópio Óptico fornece informações estruturais com uma resolução de $1\mu\text{m}$, informações moleculares de birrefringência de uma amostra anisotrópica através dos polarizadores cruzados, de crescimento de cristais e informações químicas como uma variação de coloração pela ocorrência de degradação, dispersões, etc.⁸³.

Para este ensaio foram preparados, pelo menos 5 filmes finos e translúcidos, colocando-se pequenas amostras entre duas lâminas de vidro microscópicas, com pressão constante, sob uma chapa de aquecimento a $190\text{ }^\circ\text{C}$ até fundir. O resfriamento ocorreu a temperatura ambiente⁸⁴. As amostras foram analisadas em um Microscópio Óptico Olympus CBA-K com luz transmitida, num aumento de 100 vezes e fotografadas.

3.2.6- Fluorescência de Raios-X

É uma ferramenta para análises de metais puros ou em ligas, em produtos como cimentos, derivados de petróleo, misturas complexas, etc.. A amostra metálica ao ser irradiada com um feixe intenso de raio-X, desloca os elétrons da camada eletrônica e emite energia na forma de raio-X (fluorescente) com comprimentos de onda característicos do átomo em questão. A intensidade pode ser utilizada para análises quantitativas⁸⁵.

O resíduo do *Masterbatch*, MASTER NF_c, calcinado em duplicata, foi colocado em celas sobre filme de PET e analisado por Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Spectrace Tracor 5000. Utilizaram-se padrões de óxidos, filtro de celulose, em ar, 15 Kv e 0.02 mA.

3.2.7- Calcinação em Mufla

Esta técnica serve para determinar o conteúdo de matéria volátil e combustível, resíduos e análise da performance de composições.

Para se determinar a concentração real de uma mistura de negro de fumo e carbonato de cálcio no *Masterbatch* comercial, utilizou-se um procedimento de 2 estágios. Pesou-se 1g da amostra, em duplicata, em um cadinho de porcelana tarado e colocou-se em uma mufla Strottlein a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, sob atmosfera de nitrogênio para degradar o polímero. O resíduo foi pesado e então aquecido na mufla Brasemet a $800\text{ }^\circ\text{C}$

por 1 h, temperatura na qual o carbonato se decompõe na presença de ar. Após calcinação, o segundo resíduo foi pesado, analisado por Fluorescência de Raio-X e a concentração correspondente ao óxido de cálcio calculada ^{79,86,87}.

3.3- Metodologia

3.3.1-Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex

Foram realizados testes para determinar a temperatura mais adequada ao processamento do PP. Utilizou-se a extrusora monorosca Wortex laboratorial (ver Figuras 3.3 a e b)

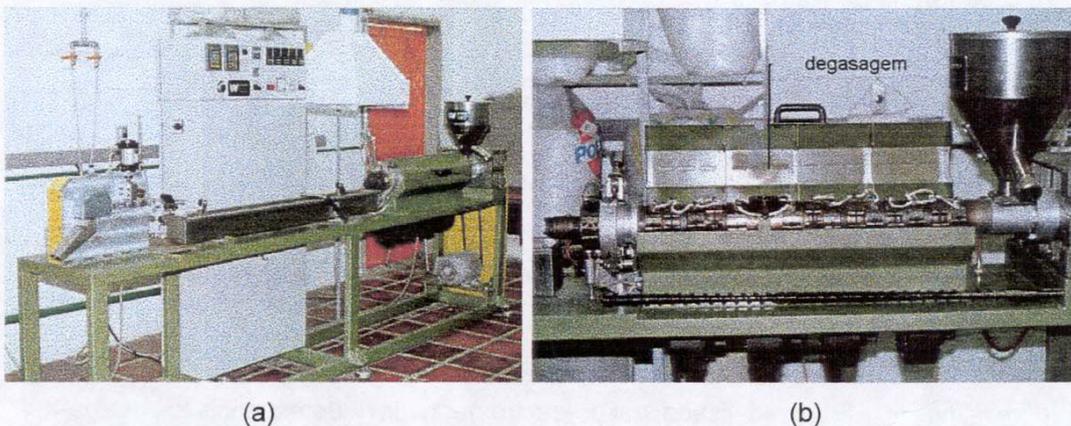


Figura 3.3: Extrusora monorosca Wortex L/D 32, D= 30 mm, laboratorial. **(a)** Vista geral do equipamento e acessórios. **(b)** Vista comparativa indicando a posição da rosca no cilindro. Pode-se observar a zona de degasagem correspondente ao início do 2º estágio da rosca (zona de baixa pressão para escape de voláteis), pós homogeneizador tipo helicoidal.

A extrusora Wortex apresenta 5 zonas de aquecimento (4 zonas no cilindro e 1 zona do cabeçote) e molde para espaguete. A rosca monofilete utilizada é constituída no 1º estágio de zonas de alimentação (composta de 8 canais), compressão (3 canais) e bombeamento (6 canais); na zona de mistura um homogeneizador distributivo, e no 2º estágio, degasagem ou descompressão (5 canais), compressão (4 canais) e bombeamento (4 canais), Figura 3.3b. Os acessórios incluem a calha de água para resfriamento de espaguetes, secador de ar comprimido e granulador (Figura 3.3a).

Utilizou-se na extrusão o PPv H301, a resina de índice de fluidez do fundido de 10g/10min. Iniciou-se o ajuste com temperaturas altas em todas as zonas de aquecimento, abaixando-as gradativamente. A observação visual dos filamentos extrudados foi a base para análise da faixa de temperatura ideal. A velocidade de rotação da rosca foi mantida constante em 25 rpm.

Para se verificar a influência das condições de processamento no PP, escolheu-se dois perfis de temperaturas (T1 e T2), nos quais o PP apresentou aparência visual adequada conforme teste acima, e três velocidades de rotação da rosca (V1, V2 e V3), Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Perfis de temperatura e velocidades de rotação da rosca para análise da melhor condição de processamento do PP

perfil de temperatura		velocidade de rotação da rosca	
código	(°C)	código	(rpm)
T1	180, 190, 195, 200, 210	V1	25
T2	180, 195, 210, 220, 230	V2	50
		V3	100

Após os processamentos, injetaram-se corpos-de-prova tipo IV na injetora PICBOY 15 nas seguintes condições: temperaturas de alimentação, cilindro central e do bico em 200, 210 °C e 100 % aquecimento, respectivamente; pressão de 5 MPa e ciclo de 20 s. As amostras foram analisadas por ensaios de Tração, TGA, DSC e MFI.

3.3.2- Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado

Para verificar a processabilidade do material pós-consumo na condição de processamento determinada no item anterior, homogeneizou-se, primeiramente, os lotes de PPpc (~75 Kg) em uma betoneira de 145L, modelo 40145, da Menegotti (Figura 3.4). Em seguida o material foi peneirado (*Mesh* 20) e extrusado nas condições T1V2 (Wortex). Com os *pellets* de PPpc obtidos foi feita uma caracterização do material por ensaios de MFI, DSC, e TGA .



Figura 3.4: Polipropileno pós-consumo homogeneizado para posterior extrusão.

3.3.3- Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex

A determinação do tempo de residência do PP foi realizado na extrusora Wortex contendo PPv H301 na rosca. Adicionou-se 10 g de PP com corante vermelho (MFI ~ 10g/10min) o suficiente para cobrir a rosca na alimentação, e em seguida, adicionou-se o PPv H301 para arrastar o corante, Figura 3.5. Coletaram-se amostras de 15 em 15 segundos. As condições de processamento foram T1 e V2.



Figura 3.5: Visualização do corante na determinação do tempo de residência

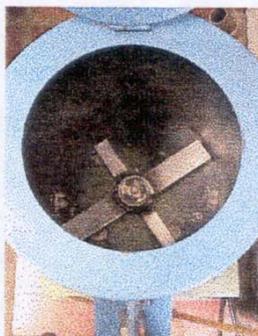
Foram feitos filmes em uma prensa com o objetivo de obter uma curva de absorvância no visível \times tempo. Os filmes apresentaram espessuras variadas, as quais poderiam ser normalizadas. Porém, obteve-se uma pequena banda de absorção ($\lambda = 574 \text{ nm}$) do corante no filme de maior concentração, confundindo-se com o branco e impossibilitando uma leitura correta nos filmes de concentração mais baixas. Como não foi possível determinar o tempo de residência por absorção no visível, optou-se por comparar visualmente a intensidade da cor vermelha dos *pellets* nas amostras periodicamente coletados. As amostras contendo 5 g cada foram colocadas na forma de montes, em seqüência, para comparação visual. O tempo de residência foi determinado pela amostra que apresentou a máxima coloração.

3.3.4. Preparação de *Masterbatch* de negro de fumo e Recyclostab 411® no laboratório

3.3.4.1. *Masterbatch* laboratorial de negro de fumo (MASTER NF_L)

O *Masterbatch* com 10 %m/m de NF foi preparado no laboratório em duas etapas. Adicionou-se, inicialmente, no misturador Kie (Figura 3.6a) o PPv H201 e o NF BP160 da Cabot. A mistura foi homogeneizada por 5 min a 1800 rpm e transferida para um recipiente. Na Segunda etapa, a mistura por alimentação manual foi processada na extrusora do Reômetro de Torque Haake (Figura 3.6b), com as temperaturas das zonas de aquecimento em 190, 200, 210 e 220 °C, e velocidade de rotação da rosca em 40 rpm. O material foi obtido na forma de espaguete, resfriado em uma calha de água e peletizado no granulador da extrusora Wortex . Os *pellets* foram reprocessados para garantir maior homogeneização do NF. Foi preparado em torno de 2 Kg de *Masterbatch*.

A concentração real NF no MASTER NF_L foi determinada através de análise termogravimétrica das amostras: PPv H201, NF e MASTER NF_L.



(a)



(b)

Figura 3.6: Equipamentos utilizados na preparação do *Masterbatch* de negro de fumo: (a) Vista superior do Misturador homogeneizador Kie, possui abertura lateral para retirada de materiais; (b) Extrusora monorosca do Reômetro de Torque Haake composta de 4 zonas de aquecimento (3 zonas no cilindro e 1 zona no cabeçote). A rosca monofilete possui L/D 25, D= 20mm, constituída de 3 zonas; alimentação (10 canais) compressão (6 canais) e dosagem (9 canais).

3.3.4.2- Masterbatch laboratorial de Recyclostab 411®

Preparou-se um *Masterbatch* do aditivo Recyclostab 411® para estabilizar o material peletizado. O *Masterbatch* com 5 %m/m de Recyclostab 411® foi preparado em PPv H201. Processamento em condições idênticas ao MASTER NF_L.

3.3.5- Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab 411® na mistura polipropileno virgem e polipropileno pós-consumo

No misturador Kie foram feitas 4 formulações, adicionando-se: PPv H201, PPpc, 1 ou 2 %m/m de negro de fumo do MASTER NF_L e 0,1 ou 0,2 %m/m de Recyclostab 411® do MASTER de Recyclostab 411®, conforme Tabela 3.3. Em seguida as misturas foram extrudadas e peletizadas na extrusora Wortex na condição T1 e V2. Entre uma formulação e outra, alimentou-se a extrusora com o branco (formulação com 25 % PPv H201 e 75 % PPpc, sem aditivos), deixando passar pelo menos 3 min deste material. Em seguida, adicionou-se a formulação esperando 3 min de extrusão para início da amostragem.

Prepararam-se replicatas aleatórias de processamento de cada formulação para estimar o erro experimental e a significância estatística dos efeitos. Apenas uma das duas replicatas de cada formulação produzidas foram injetadas na PICBOY 15 (corpo-de-prova tipo IV) em condições idênticas as do item 3.3.1. As formulações obtidas após processamento foram analisadas por OIT (190 °C), MFI e ensaios de tração.

Tabela 3.3: Formulações (percentuais em massa) contendo PP virgem e PP pós-consumo, Negro de Fumo e Recyclostab 411®

Formulações ^(a) (NF / Recyclostab 411®)	PPv H201 (%m/m)	PPpc (%m/m)	NF (%m/m)	Recyclostab 411® (%m/m)
0 / 0 (branco)	25,0	75,0	-	-
1 / 0,1	24,7	74,2	1	0,1
1 / 0,2	24,7	74,1	1	0,2
2 / 0,1	24,5	73,4	2	0,1
2 / 0,2	24,5	73,3	2	0,2

(a) A base destas formulações é sempre a razão 1:3 de PPv H201 / PPpc (branco)

3.3.6- *Masterbatch* comercial de negro de fumo (MASTER NF_C)

Foram preparadas formulações contendo 1 e 2 %m/m de NF, por diluição do *Masterbatch* comercial PP-2032 da Cromex (MASTER NF_C), 0,2 %m/m de Recyclostab 411[®] do MASTER Recyclostab 411[®] e 25% PPv H201/ 75% PPpc. A concentração real do NF e do carbonato de cálcio MASTER NF_C foi determinada por gravimetria, após calcinação em mufla e por testes de Fluorescência de Raio-X.

Para se verificar a qualidade da dispersão do NF no MASTER NF_L, e comparar com a qualidade do MASTER NF_C, prepararam-se filmes finos de formulações contendo ambos os *Masterbatches* para avaliação em Microscopia Óptica, conforme item 3.2.5. As formulações com o MASTER NF_C foram analisadas por MFI e OIT.

3.3.7- Determinação de equações de resposta

Prepararam-se 11 formulações no misturador Kie, adicionando-se em quantidades determinadas: PPv H201, PPpc, MASTER Recyclostab 411[®], e as concentrações constantes de 1 %m/m de NF e 0,4 %m/m de CaCO₃ do MASTER NF_C, conforme a Tabela 3.4. Em seguida os materiais foram extrudados e peletizados na extrusora Wortex na condição T1 e V2. Entre uma formulação e outra, alimentou-se a extrusora com o branco, deixando passar pelo menos 3 min de material e, após adição da formulação, esperou-se 3 min de extrusão para início da amostragem. O branco neste caso corresponde a formulação a ser processada sem a presença do Recyclostab 411[®]. É necessário a utilização do branco porque são processadas as formulações de forma aleatória e portanto uma formulação contendo 85% PPv H201 poderia influenciar outra contendo 15% PPv H201, se não há controle.

Foram obtidos corpos-de-prova tipo I na injetora Semeraro 300/180 com perfil de temperatura do cilindro em 190, 190, 190°C e 100 % de aquecimento no bico, pressão em 2 MPa e ciclo de 18,3 s. As formulações foram analisadas por MFI, OIT (200 °C) e ensaios de tração.

Tabela 3.4: Formulações (percentuais em massa) para determinação das equações de resposta, contendo sempre 1 % NF e 0,4 % CaCO₃ do MASTER NF_C

Formulações (PPv em PPv:PPpc / Recyclostab 411 [®])	PPv H201 (%m/m)	PPpc (%m/m)	Recyclostab 411 [®] (%m/m)
25 / 0,20 ^(a)	24,60	73,80	0,20
75 / 0,20	73,80	24,60	0,20
25 / 0,60	24,50	73,50	0,60
75 / 0,60	73,50	24,50	0,60
50 / 0,40	49,10	49,10	0,40
15 / 0,40	14,70	83,50	0,40
50 / 0,68	48,96	48,96	0,68
85 / 0,40	83,50	14,70	0,40
50 / 0,12	49,24	49,24	0,12

(a) Na formulação 25 / 0,20, por exemplo, o 25 corresponde a concentração do PPv H201 na razão entre o PPv H201 e PPpc, isto é, a mistura contém 25% PPv H201 e 75% de PPpc (razão1:3), e o 0,20 corresponde a concentração de 0,20 % de Recyclostab 411[®].

3.3.8- Efeito do número de ciclos de processamento

Prepararam-se quatro formulações no misturador KIE, adicionando-se em quantidades determinadas: PPv (H301 ou H201), PPpc, NF do MASTER NF_C; Recyclostab 411[®] do MASTER Recyclostab 411[®], conforme a Tabela 3.5. Em seguida os materiais foram extrudados na extrusora Wortex nas condições de processamento T1 e V2 e peletizados. Entre uma extrusão e outra, no ciclo de reprocessamento da mesma formulação, esperou-se 3 min de extrusão para início da amostragem. Um ciclo de processamento corresponde a mistura dos aditivos com as resinas, extrusão, resfriamento, granulação e secagem. Os efeitos do número de ciclos de processamento das formulações na viscosidade e estabilidade termoxidativa foram analisadas por MFI e OIT (200 °C).

Tabela 3.5: Formulações (percentuais em massa) contendo PP virgem e PP pós-consumo, Negro de Fumo e Recyclostab 411® para obtenção dos ciclos de processamento

Formulações	PPv H301 (%/m/m)	PPv H201 (%/m/m)	PPpc (%/m/m)	NF (%/m/m)	CaCO ₃ (%/m/m)	Recyclostab (%/m/m)
FM1	98,6	—	—	1,0	0,4	—
FM2	—	49,3	49,3	1,0	0,4	—
FM3	—	49,2	49,2	1,0	0,4	0,2
FM4	—	49,1	49,1	1,0	0,4	0,4



CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão

- 4.1. Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex
- 4.2. Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado
- 4.3. Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex
- 4.4. Preparação de *Masterbatch* de negro de fumo e Recyclostab 411[®] no laboratório
 - 4.4.1. *Masterbatch* laboratorial de negro de fumo (MASTER NF_L)
 - 4.4.2. *Masterbatch* laboratorial de Recyclostab 411[®]
- 4.5. Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab 411[®] na mistura polipropileno virgem e polipropileno pós-consumo
- 4.6. *Masterbatch* comercial de negro de fumo (MASTER NF_C)
- 4.7. Determinação de equações de resposta
- 4.8. Efeito do número de ciclos de Processamento

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação das condições de processamento na extrusora Wortex

A temperatura e a velocidade de extrusão afetam a produtividade e as propriedades físicas do produto. Além disso, durante o processamento o material está sujeito a tensões mecânicas e ao calor, os quais podem iniciar uma variedade de processos de degradação e comprometer o tempo de vida do produto³³.

A extrusão a baixas temperaturas facilita o manuseio do extrudado, apresenta resfriamento mais rápido pela menor quantidade de calor no polímero. Por outro lado, se a temperatura é muito baixa, há uma alta viscosidade com tensão de cisalhamento mais intenso, fraturas na massa fundida resultando em um produto de má aparência e fusão tardia no cilindro causada possivelmente pela deficiência de homogeneização do material. A temperatura da zona de alimentação excessivamente alta, pode causar a fusão da resina, impedindo o retorno do ar que entra junto com o material granulado, o qual ficando aprisionado, permite a ocorrência de degradação termoxidativa de modo mais pronunciado, além de diminuir a produtividade da extrusora. A velocidade de rotação da rosca muito lenta aumenta o tempo de residência do material na extrusora, enquanto que rotações muito altas podem dificultar a fusão e homogeneização, além de fornecer maior cisalhamento. Como não existem vantagens em processar o material em temperaturas superiores ao mínimo necessário para não ocorrer degradação térmica, procurou-se estabelecer esse mínimo na extrusora monorosca Wortex, Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Ajuste das temperaturas das zonas de aquecimento a 25 rpm

Temperatura das zonas de aquecimento (°C)				
1	2	3	4	5
200	220	230	250	250
190	210	230	235	240
180	200	220	230	230
180	195	210	220	230
180	195	200	210	220
180	190	195	200	210
180	185	190	190	195
170	180	180	190	190

As temperaturas das zonas de aquecimento foram escolhidas considerando a temperatura de fusão do PP (~165°C). O perfil da temperatura das zonas de aquecimento iniciou com temperaturas menores na zona de alimentação para não fundir o material, elevando-as crescentemente para fornecer adequada plastificação e bombeamento homogêneo do polímero fundido. A análise da temperatura ideal foi feita pela observação visual dos filamentos extrudados, método normalmente utilizado nas Indústrias para acerto dos processos. Escolheu-se para o ajuste o PPv H301 e não o PP pós-consumo por estar livre das influências de contaminantes (aditivos, corantes, outros polímeros, etc.). Além de ser o PPv, cujo índice de fluidez do fundido escolhemos para comparar com as formulações contendo material reciclado. O PPv H301 é um material para injeção de produtos em geral⁶⁸.

Partiu-se de temperaturas mais altas e rotação baixa para não correr o risco de danificar a rosca. Na temperatura inicial, ocorreu ruptura do fundido com dificuldade de puxamento, filamentos amarelados muito fluidos, provavelmente uma influência da degradação. A medida que as temperaturas foram diminuídas, os espaguete tomaram-se flexíveis, apresentando uma superfície lisa e brilhante. Uma diminuição maior (os dois últimos testes) ocasionou um material fosco com fraturas, empelotado, e alta amperagem do motor de tracionamento da rosca (aumento do torque).

O menor perfil de temperatura que se considerou adequada à extrusão do PP foi:

Z1 =180°C Z2 =190 °C Z3 =195 °C Z4 =200 °C Z5 =210 °C

Para se verificar a influência das condições de processamento no material, escolheram-se dois perfis de temperaturas (T1 e T2 – em vermelho na Tabela 4.1), temperaturas mínima e máximas nas quais o PP apresentou aparência visual adequada, e três velocidades de rotação da rosca (V1, V2 e V3), ver a Tabela 3.2. Manteve-se sempre corrente a água na calha de resfriamento com temperatura ao redor de 25°C. Sabe-se que a cristalização é influenciada pela temperatura e tempo de resfriamento³⁶. Os resultados do PPv H301 e das amostras extrudadas nas condições de processamento (Tabela 3.2) foram analisadas por ensaios de tração, TGA em ar sintético e inerte, DSC e MFI e podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Influência da temperatura e velocidade de rotação da rosca no processamento

ensaios	condições de processamento							
	virgem	T1V1	T1V2	T1V3	T2V1	T2V2	T2V3	
Td _{5%} (°C) ^(a) argônio	399	388	398	400	386	384	378	
Td _{5%} (°C) ^(a) ar sintético	279	271	277	274	271	274	269	
D	T _m (°C)	172	171	171	171	172	171	
S		ΔH _m (J/g)	81	89	89	85	91	92
C ^(a)	X _c (%)	39	43	43	41	44	44	42
MFI (g/10min) ^(b)		11,0 ± 0,1	11,4 ± 0,1	11,2 ± 0,1	11,3 ± 0,1	11,9 ± 0,1	11,6 ± 0,1	11,6 ± 0,1
σ _b (MPa) ^(c)		37,2 ± 0,6	37 ± 2	36,6 ± 0,6	36 ± 1	26 ± 2	24 ± 3	24 ± 2
ε _b (%) × 10 ⁻² ^(c)		3,8 ± 0,1	3,72 ± 0,06	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,3	2,5 ± 0,3
E (MPa) × 10 ⁻² ^(c)		9,6 ± 0,2	9,4 ± 0,5	9,1 ± 0,3	9,2 ± 0,1	9,4 ± 0,2	9,0 ± 0,8	9,4 ± 0,3

(a) Os dados apresentam um erro inerente do equipamento de ± 1 °C.

(b) Média de pelo menos 2 medidas

(c) Corpo-de-prova tipo IV e velocidade de ensaio 20 mm/min. Média de pelo menos 5 medidas.

Observa-se pela Tabela 4.2 que a estabilidade térmica do material no perfil T1 é maior que a do perfil T2, tanto em atmosfera inerte quanto em ar sintético. As amostras que apresentaram menor estabilidade foram as processadas na velocidade V1 provavelmente pelo maior tempo de residência do material na extrusora e T2 e V3 devido a maior temperatura e taxa de cisalhamento, os quais são fatores iniciadores de processos de degradação.

Realizou-se análise de DSC em apenas 1 corrida. A cristalinidade maior das amostras processadas em relação ao virgem se deve a diferentes condições de resfriamento na peletização industrial e no laboratório. Para a análise das condições de processamento na cristalização do material extrusado em relação ao virgem, deve-se levar em consideração a competição de três fatores: (a) a degradação, pois com a cisão (massa molar menor), as cadeias poliméricas apresentam maiores mobilidades e uma maior habilidade de cristalizar^{89,90}; (b) a diferença de temperatura do material extrudado e da água da calha de resfriamento, quanto maior a diferença menor a taxa de cristalização e (c) aumento do cisalhamento com o aumento de velocidade de rotação da rosca,

elevando mais a temperatura do material. O fator (b) tende a diminuir o grau de cristalização, enquanto que o fator (a) tende a aumentar. Percebe-se, nos resultados, uma tendência de menores valores de cristalização na extrusão na velocidade V3, provavelmente devido ao cisalhamento ocasionando aumento da temperatura e, conseqüentemente, uma maior variação de temperatura no choque com a água. A realização de duas corridas, com a eliminação da história térmica, poderia indicar um possível aumento de cristalinidade nos processamentos onde se utilizou a velocidade V3.

Observou-se uma tendência de aumento no índice de fluidez com o aumento da temperatura principalmente em V1. Não ocorreram variações significativas na temperatura de fusão e no módulo elástico.

Utilizou-se no ensaio de tração uma velocidade baixa de deslocamento do travessão (estiramento mais lento), para tentar observar uma melhor diferenciação entre as amostras. As poliolefinas são tenazes e as cadeias sob tensão deslizam através das regiões cristalinas dando deformações de alta escala. Inicialmente, a tensão aplicada leva ao desenovelamento e estiramento das cadeias da região amorfa. A tensão é transferida para as lamelas pelas cadeias amorfas e acaba ocorrendo orientação na direção da tensão aplicada. Após alcançar a tensão máxima de escoamento, o estiramento leva a formação do pescoço, irreversível. A deformação é heterogênea e microfissuras freqüentemente aparecem ao longo da interface esferulítica causando fratura. Polímeros degradados apresentam menores números de moléculas atadoras na fase amorfa e suportam menores tensões.^{91,92}

O aumento no perfil de temperatura ocasionou alterações significativas nas propriedades mecânicas, como tensão e alongação na ruptura. São propriedades mecânicas sensíveis, principalmente a ϵ_b usada para avaliar efeitos de degradação das poliolefinas^{35,90}. Menores valores de σ_b e ϵ_b foram encontrados nas condições de processamento T2 e V3, provavelmente porque as ligações intercristalinas diminuem, ficam mais fracas, e menos dúcteis. As lamelas adjacentes e esferulitos são ligados por moléculas atadoras (fase amorfa), as quais agem como transdutores de tensão entre elas, sendo úteis para controlar a deformação. Com a degradação, o número de moléculas atadoras na fase amorfa diminui, tornando o polímero fisicamente menos conectado e a carga aplicada concentra-se em poucos sítios no cristalito, produzindo um comportamento quebradiço, ocorrendo quebra ao longo da fronteira esferulítica e dentro dos esferulitos ao longo das fronteiras lamelares⁹².

A degradação termomecânica durante processamento é ressaltada pela temperatura, tensão mecânica, tempo de residência na máquina de processamento e pelo número de operações de processamento⁹⁰. Nas condições usadas, a temperatura teve um maior efeito sobre o polipropileno do que a variação na velocidade de rotação da rosca. O efeito térmico prevaleceu sobre o efeito mecânico no processo de degradação do PP. Uma das prováveis razões para o comportamento observado nos testes é que o material foi processado em uma extrusora monorosca, onde a taxa de cisalhamento é baixa mas o tempo de residência do material no barril é alto. Uma maior variação nas propriedades com o aumento de temperatura e principalmente na velocidade de rotação da rosca, poderia ser obtido se fossem realizados ciclos sucessivos de processamento em cada condição ou escolhido uma variação no perfil de temperatura maior ou usado um PP de menor índice de fluidez do fundido, o qual sente mais o efeito da tensão mecânica.

Durante o período de caracterização das amostras, ocorreram problemas nos equipamentos de injeção e de medida de índice de fluidez do fundido. Sem os dados destes ensaios optamos continuar os estudos escolhendo as condições T1 e V2, tendo por base os resultados de TGA e partindo do princípio que o aumento nas velocidades e temperaturas poderia acarretar em maiores mudanças nas propriedades⁸⁹. Através da Tabela 4.2 observa-se que T1 é a melhor temperatura, mas poderia ter sido escolhida, além da velocidade V2, a velocidade V3 em função da produtividade e pouca variação nas propriedades.

4.2. Caracterização do polipropileno pós-consumo peletizado

O material fornecido pela Proceplast, proveniente do resíduo sólido urbano (lixo), apresenta-se misturado em diferentes *grades*, cores e aditivos (Figura 4.1). Para caracterizá-lo foi necessário a homogeneização dos diferentes lotes antes do processamento. O material foi peneirado para eliminar o excesso de pó formado durante a operação de moagem que atrapalha a alimentação da rosca.



Figura 4.1: PPpc homogeneizado antes do processamento

A condição de processamento escolhida para PPv H301, condição T1V2, foi testada no PPpc para verificar se seria necessário uma eventual mudança. O material pós-consumo processado na condição T1V2 apresentou espaguete de coloração cinza-escuro, brilhantes e sem fraturas. Os resultados da caracterização dos *pellets* de PPpc por ensaios de MFI, DSC, e TGA encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Caracterização do PP pós-consumo

código	MFI (g/10min) ^(a)	DSC			TGA
		T _{mPE} (°C)	T _{mPP} (°C)	ΔH _{mPP} (J/g)	Td _{5%} (°C) argônio
PP pós-consumo	5,5 ± 0,1	129	169	73	353

(a) Média de pelo menos duas medidas

Os resultados dos testes demonstram que o PPpc apresenta-se contaminado com o HDPE, de difícil separação do PP durante a coleta, devido as semelhantes densidades e aplicações. Segundo Stevens⁴⁵ e Dolgopolsky⁹³, a presença de PE no PP pode agir como um plastificante reduzindo a viscosidade do fundido e auxiliando por exemplo na liberação da peça durante o processo de injeção, além de poder mudar a cristalização do PP.

O material reciclado apresentou menor estabilidade térmica que o PPv H301. O índice de fluidez do fundido em 5,5 g/10min confirma a mistura de PP de extrusão sopro e de injeção no PPpc, informação fornecida pela Proceplast. O valor obtido de MFI também é influenciado pela presença de material já pré-degradado e contaminantes, os quais promovem a cisão de cadeias do PP aumentando a fluidez. Para se obter o MFI de

10 g/10min, fluidez desejada para comparação com o PPv H301, será necessário adicionar um PPv de maior índice de fluidez do fundido.

4.3. Determinação do tempo de residência na extrusora Wortex

O tempo de residência nos indica quanto tempo o material leva para sair da extrusora após ser adicionado no funil. É uma função do projeto da rosca e do cilindro e da velocidade de rotação da rosca, temperatura e tipo de material. O período que o material permanece na extrusora pode afetar a qualidade do produto, o grau de mistura e reações químicas. Uma vez que o material é exposto a uma certa história térmica e ocorre cisalhamento na extrusora, o grau de degradação é diretamente proporcional ao tempo de residência⁹⁴. Normalmente, medidas de tempo de residência são realizadas coletando-se amostras extrudadas em uma seqüência de tempo, e então, a concentração da sonda (pigmentos, corantes, marcadores radioativos e magnéticos) é medida em laboratório⁹⁴.

Em nosso estudo determinou-se o tempo de residência por comparação visual da cor vermelha das amostras coletadas na extrusão do PPv com uma sonda contendo corante. O tempo para se observar a coloração máxima foi alcançado em 3 min, sendo considerado como o tempo de residência do PP com MFI de 10 g/10min nas condições de processamento T1V2 na extrusora Wortex (Figura 4.2).

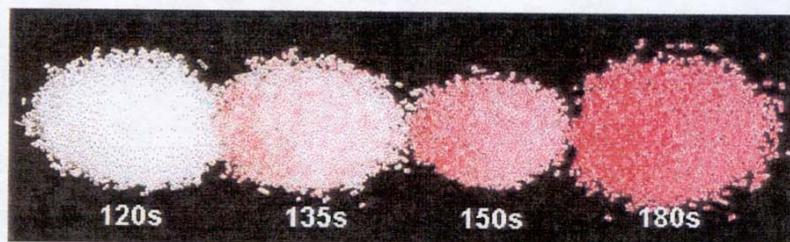


Figura 4.2: Comparação visual da intensidade da cor vermelha dos *pellets* nas amostras coletadas a cada 15s

No decorrer deste trabalho foram extrudadas, em seqüência, diferentes formulações. O tempo de residência de 3 min foi usado para garantir o mínimo de contaminação entre as formulações. Pode ser utilizado para indicar o tempo de limpeza entre um processamento e outro e o início da amostragem ao processar uma nova formulação.

4.4. Preparação de *Masterbatch* de negro de fumo e Recyclostab 411® no laboratório

4.4.1. *Masterbatch* laboratorial de negro de fumo (MASTER NF_L)

Para se homogeneizar e padronizar a cor do reciclado, o qual apresenta uma coloração cinza, adicionou-se um pigmento preto, o negro de fumo. A adição do pigmento na extrusora e sua dispersão na resina é facilitada pelo uso de um *Masterbatch*. O objetivo de prepará-lo no laboratório surgiu da necessidade de se ter controle sobre os componentes presentes, além de dar uma idéia da complexidade do processamento de concentrados de aditivos.

O material virgem usado na preparação do *Masterbatch* foi o que possuía maior fluidez (PPv H201), visto ser a resina posteriormente adicionada ao PPpc para acerto do MFI. Escolheu-se um NF que tivesse tamanho de partícula grande (baixa área superficial) e estrutura alta, por apresentar maiores distâncias entre os centros dos agregados de partículas de NF enfraquecendo as forças atrativas entre as unidades vizinhas⁵⁷. A escolha foi feita em função de uma melhor dispersão do pigmento na resina em vista do equipamento utilizado, apesar de se ter perdas na eficiência de absorção de luz UV e coloração. Para maior homogeneização e dispersão do NF na matriz polimérica, o material foi reprocessado nas mesmas condições.

Durante a mistura e preparação do MASTER NF_L na extrusora Haake ocorreram perdas do pigmento, por ser um pó muito fino e leve. A concentração real NF foi determinada através de análise termogravimétrica comparando-se as curvas do PPv H201, NF e do MASTER NF_L.

Observa-se pela Figura 4.3 que o PPv H201 após a sua degradação (600 °C) em atmosfera inerte deixa um resíduo menor que 1%. O negro de fumo nestas condições permanece sem perdas significativas de massa. Considerando que não há interação entre o NF e a resina, a concentração real do negro fumo no MASTER NF_L, foi obtido pela diferença entre as curvas de PP virgem e o MASTER NF_L, conforme Tabela 4.4.

A concentração real do NF encontrado no MASTER NF_L foi de 8,0 %m/m. Observa-se que houve perdas do NF (2%) durante a preparação do *Masterbatch*, visto partirmos de uma concentração de 10 %m/m. As perdas surgiram do manuseio do NF, permanecendo no misturador e na extrusora e da dificuldade de incorporação na resina. Dessa forma pode-se fazer correções nos cálculos das formulações envolvendo o

pigmento. Através da Figura 4.3, observa-se que o MASTER NF_L apresenta-se mais estável que o PPv H201 em função da estabilização causada pelo NF.

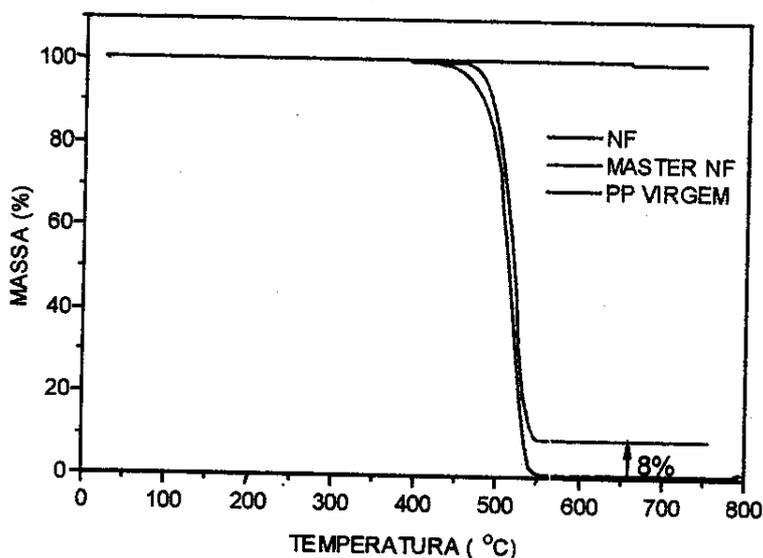


Figura 4.3: Curvas termogravimétricas do PPv H201, NF e MASTER NF_L, 100 °C/min em argônio.

Tabela 4.4: Concentração de NF obtido das curvas de TG do PPv H201, NF e do MASTER NF_L.

Material	Td _{5%} (°C) nitrogênio	Resíduo médio (%) ^(a)
PPv H201	447	0,6 ± 0,3
NF	-	0
MASTER NF _L	457	8,6 ± 0,4

OBS: Concentração de NF = 8,6 - 0,6 = 8,0%

(a) Média de duas medidas

4.4.2. Masterbatch laboratorial de Recyclostab 411®

A obtenção de um *masterbatch* de Recyclostab 411® surgiu da necessidade de evitar as perdas do aditivo e garantir homogeneidade durante a extrusão de pequenas amostras (< 500g) das diferentes formulações. Realizaram-se testes no produto

Recyclostab 411[®], determinando-se a presença de fenóis e fosfitos estericamente impedidos, além de sais de cálcio de ácidos orgânicos usados como agentes de neutralização de resíduos ácidos gerados por catalisadores. A caracterização química e a concentração dos componentes da mistura foram determinados com precisão. No entanto, estes dados são de propriedade industrial da Ciba Geigy.

4.5. Efeitos do negro de fumo e do Recyclostab 411[®] na mistura PP virgem e PP pós-consumo

A reciclagem primária é comum na Indústria de transformação por utilizar resíduos moídos livres de contaminações. Em aplicações de menores exigências e para diminuir os custos, costuma-se utilizar uma mistura de PPv e PPpc. São freqüentes correções de índice de fluidez do fundido com resinas do mesmo tipo durante o processamento.

A quantidade de antioxidante adicionado ao PP é consumida quimicamente nas várias etapas de processamento. O antioxidante migra dentro do polímero para reagir com os sítios de iniciação de degradação⁹⁵. Para se obter um material reciclado peletizado de qualidade é necessário adicionar mais antioxidante para minimizar a degradação até a etapa de moldagem do produto final, na qual dependendo da aplicação o material irá receber uma nova carga de aditivos.

Sabe-se que a concentração de negro de fumo adicionada depende da aplicação. Com o objetivo de coloração a concentração do NF varia de 0,5 a 2 %m/m⁵⁷. A concentração dos antioxidantes varia de 0,05 a 2 %m/m cada um²⁶. Sugere-se que a quantidade de estabilizante adicionado ao PP reciclado deva ser, no mínimo, igual ao adicionado nos *pellets* virgem, visto a variedade de fontes e história térmica⁹⁶.

Quando se misturam diferentes aditivos podem surgir interações antagônicas ou sinérgicas entre eles. Utilizou-se a análise estatística⁹⁷ para verificar a influência do NF e o antioxidante Recyclostab 411[®] na mistura de PPv e PPpc, e a interação entre os aditivos. Através de um planejamento fatorial 2², as variáveis de interesse, concentração de NF e Recyclostab 411[®] foram estudadas em 2 níveis (Tabela 4.5). Escolheu-se para estes ensaios uma mistura de 25 % PPv H201/ 75 % PPpc, por ser uma mistura mais complexa em vista da maior quantidade de material mais degradado e com impurezas. Como o objetivo do trabalho é obter um material aditivado que garanta a estabilidade pelo menos até a etapa de transformação, utilizou-se níveis exploratórios de Recyclostab 411[®]

de 0,1 e 0,2 %, normalmente concentrações da mistura antioxidante Irganox B215 utilizada no polímero virgem.

Tabela 4.5: Planejamento fatorial 2^2

NF	Recyclostab 411 [®]
-1	-1
+1	-1
-1	+1
+1	+1

Fatores:NF e Recyclostab 411[®]Níveis:

- NF: 1 %m/m (-1)
2 %m/m (+1)
- Recyclostab 411[®]: 0,1 %m/m (-1)
0,2 %m/m (+1)

Teve-se o cuidado de processar por 3 min o branco (mistura de 25 % PPv H201/ 75 % PPpc sem aditivos) entre uma formulação e outra. Iniciou-se a coleta da amostragem da formulação após os 3 min (tempo de residência) de extrusão para eliminar o risco de contaminação de resíduos de Recyclostab 411[®] e NF da formulação anterior. Os materiais utilizados para obtenção das formulações estão na Figura 4.4. As formulações obtidas no processamento foram analisadas por OIT (190 °C), MFI e ensaios de tração (Tabela 4.6).

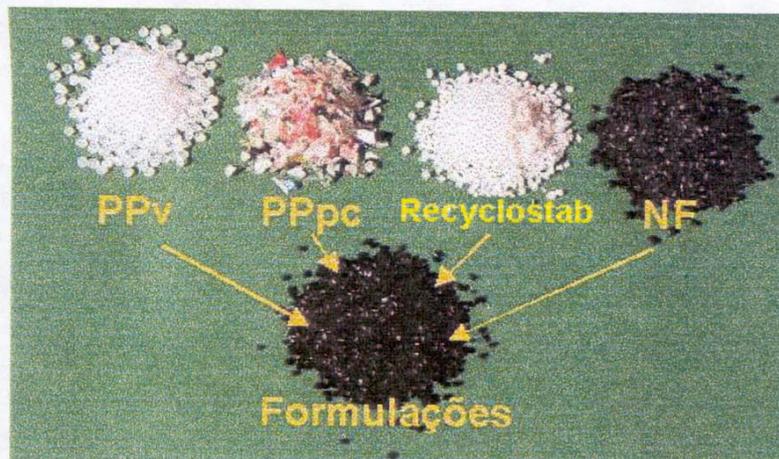


Figura 4.4: Componentes utilizados no preparo das formulações: polipropileno virgem H201, polipropileno pós-consumo, *Masterbatch* de Recyclostab 411[®] e de negro de fumo.

Tabela 4.6: Resultados das caracterizações das formulações para verificação dos efeitos do NF e do Recyclostab 411[®] na mistura de 25 % PPv H201/ 75 % PPpc

Formulações	MFI	OIT	σ_b	ϵ_b	E
%m/m (NF / Recyclostab 411 [®])	(g/10min) (a)	(min) (a)	(MPa) (b)	(%) $\times 10^{-2}$ (b)	(MPa) $\times 10^{-2}$ (b)
0 / 0 (branco)	7,6 \pm 0,1	3,0 \pm 0,1	36 \pm 2	3,52 \pm 0,07	7,9 \pm 0,6
1 / 0,1	6,8 \pm 0,3	4,4 \pm 0,1	39 \pm 1	3,5 \pm 0,2	8,1 \pm 0,3
1 / 0,2	6,2 \pm 0,2	10,4 \pm 0,1	38 \pm 1	3,36 \pm 0,09	7,9 \pm 0,3
2 / 0,1	6,4 \pm 0,4	5,6 \pm 0,1	40 \pm 1	3,17 \pm 0,06	8,5 \pm 0,3
2 / 0,2	5,8 \pm 0,4	11,3 \pm 0,1	25 \pm 3	2,8 \pm 0,3	8,5 \pm 0,3

(a) Os valores apresentados representam a média dos resultados obtidos para as replicatas de processamento.

(b) Corpo-de-prova tipo I e velocidade de ensaio 40 mm/min. Média de pelo menos 5 medidas de uma replicata.

A análise quimiométrica indicou que o OIT aumenta significativamente em média 1,0 \pm 0,1 min quando a concentração do NF passa de 1 a 2 %m/m, e 5,9 \pm 0,1 min quando o teor de Recyclostab 411[®] varia de 0,1 para 0,2 %m/m. Não há interação significativa entre eles, o valor do OIT final é a soma da estabilização de cada um individualmente. Podemos observar que a formulação mais estável à termoxidação foi a contendo 2% NF e 0,2% Recyclostab 411[®], sendo 4 vezes mais estável que o branco (Figura 4.5).

O NF é um antioxidante fraco ajudando na estabilização termoxidativa do PP, por isso há este aumento de 1 min no OIT com a mudança de 1 para 2 % de NF. A ação do Recyclostab 411[®] como aditivo antioxidante é muito superior ao do NF, como era esperado.

Não foi possível usar a análise quimiométrica para verificar os efeitos e interações dos aditivos no índice de fluidez do fundido, pois os desvios foram grandes devido a problemas de estabilização da temperatura do equipamento e provável dispersão do NF. Notou-se uma tendência nas formulações de diminuição do índice de fluidez com o aumento da concentração de Recyclostab 411[®] e de NF em relação ao branco. O Recyclostab 411[®] e o NF influencia na estabilização da massa polimérica fundida. O NF influencia no aumento da viscosidade do material: os maiores espaços existentes dentro

dos agregados de alta estrutura de NF incorporam mais resina⁵⁷ ou pela falta de dispersão.

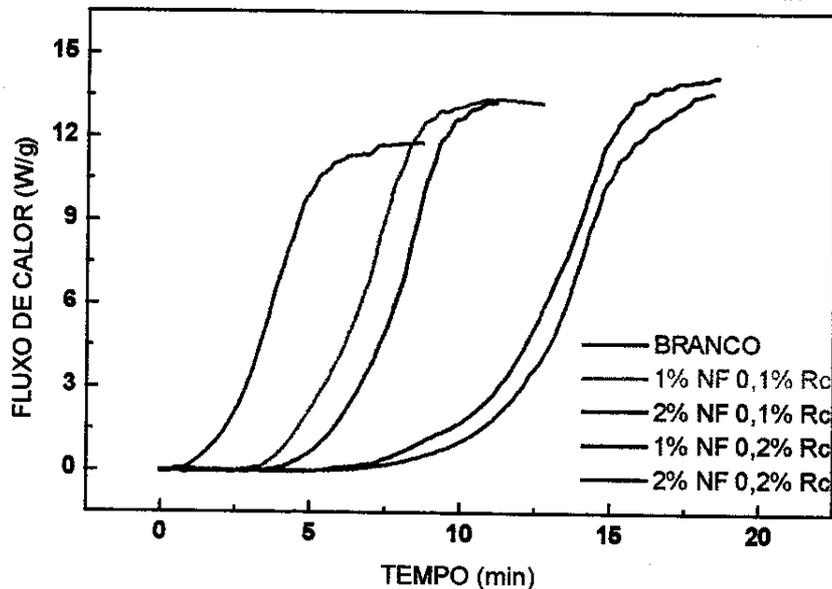


Figura 4.5: Curvas de OIT para as formulações contendo diferentes concentrações dos aditivos NF e Recyclostab 411®, 190°C. Na legenda Rc = Recyclostab 411®

Segundo Petrovic⁶⁶ e Koszkuł⁶⁸, o índice de fluidez do fundido depende da concentração do NF, diminuindo rapidamente a fluidez com o conteúdo de NF por causa de interações. O negro de fumo altamente disperso forma ligações interfaciais relativamente fortes com o PP, causando efeito de reforço. O módulo elástico aumenta com a concentração do NF, mesmo a baixas concentrações, por causa do efeito de reforço do negro de fumo dando maior rigidez ao PP. A elongação na ruptura diminui pouco com a concentração do NF. A tensão de ruptura, também dependente de defeitos no material, apresenta um aumento até uma concentração de 10 % de NF (efeito de reforço) e depois diminui com o aumento da concentração de NF. O NF representa uma inclusão de pontos fracos cujo efeito pode superar o de reforço. Existe um outro fator que o NF pode atuar como agente nucleante em baixas concentrações o que causaria aumento do módulo elástico e tensão de escoamento e diminuição da tensão e elongação na ruptura^{61,66}.

Nos resultados obtidos, observou-se uma tendência de aumento do módulo elástico e diminuição da deformação específica com o aumento da concentração do NF e

em relação ao branco. Esperava-se um aumento na tensão de ruptura, como esperado para cargas bem dispersas em baixas concentrações^{62,99}. Os dados de tensão de ruptura apresentam-se confusos. A falta de homogeneidade por uma má dispersão do pigmento na matriz polimérica pode ocasionar a diminuição da tensão de ruptura, aglomerados de NF são pontos de concentração de tensões na matriz polimérica, agem como sítios de início de fissuras produzindo materiais mais fracos do que compostos contendo partículas bem dispersas^{100,101}. Seria necessário o ensaio de tração da outra replicata para poder verificar a tendência de aumento ou diminuição da tensão de ruptura. Porém a injeção após um ano e meio e nas condições inadequadas do equipamento mostraram resultados ainda mais confusos, sendo desprezados do trabalho.

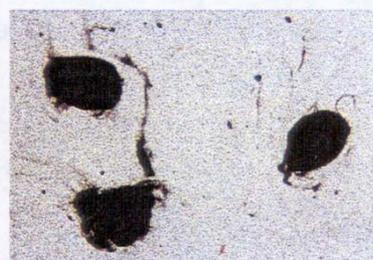
4.6- *Masterbatch* comercial de negro de fumo (MASTER NF_C)

Para se verificar a qualidade da dispersão do NF no MASTER NF_L, e comparar com a qualidade de um *Masterbatch* comercial (MASTER NF_C), foram preparadas formulações contendo NF do *Masterbatch* comercial. O NF do MASTER NF_C foi o que mais se aproximava das características do NF do MASTER NF_L.

Verificou-se a dispersão do NF nas formulações (1% NF/ 0,2 % Recyclostab 411[®]) e (2 % NF/ 0,2 %m/m Recyclostab 411[®]) através de Microscopia Óptica. Observa-se pela Figura 4.6 a presença de grandes aglomerados de NF pela falta de dispersão, o que podem estar causando heterogeneidade e pontos de concentração de tensões nos corpos-de-prova, e portanto, afetando o desempenho da formulação. Na Figura 4.7, observa-se a ausência dos aglomerados no MASTER NF_C, ou seja, o NF está bem disperso.



1% m/m NF



2% m/m NF

Figura 4.6: Microscopia Óptica (100X) das formulações contendo o MASTER NF_L.

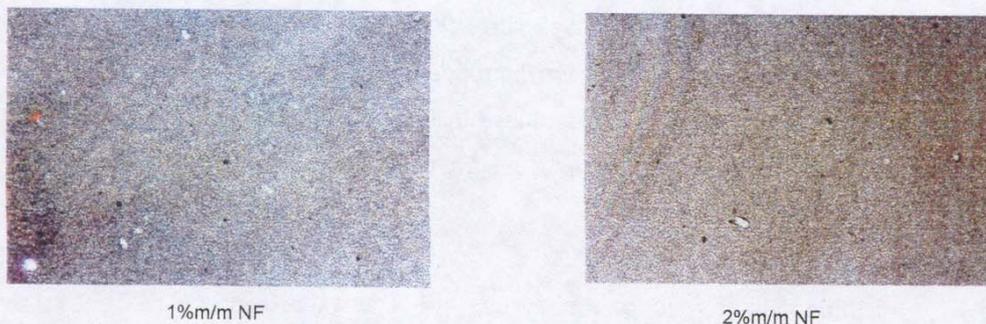


Figura 4.7: Microscopia Óptica (100X) das formulações contendo o **MASTER NF_C**.

Os *Masterbatches* de NF industriais normalmente são feitos em uma extrusora de dupla rosca ou misturadores tipo Banbury, apropriados para dispersão de aditivos em plásticos, nos quais há um maior cisalhamento^{58,102}. Nas Indústrias de *Masterbatch* de NF existem áreas e equipamentos reservados só para o manuseio no NF, para se evitar problemas de contaminação e limpeza. Pela falta de uma extrusora dupla rosca, e pela facilidade de manuseio e de limpeza do negro de fumo, optamos por preparar o MASTER NF_L na extrusora Haake ao invés da extrusora Wortex (Figura 4.8). A dispersão pode ter sido prejudicada, pois a extrusora monorosca Haake usa uma rosca convencional curta sem misturadores. Se fosse utilizada a extrusora monorosca Wortex, a dispersão seria mais eficiente pela configuração da rosca e presença de dispositivo de mistura.

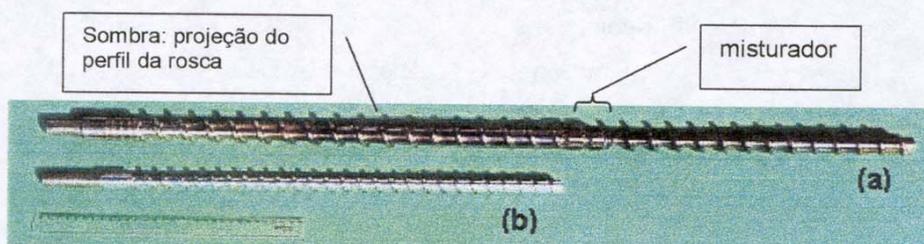


Figura 4.8: Monoscas das extrusoras: (a) Wortex e (b) Haake.

Observou-se na Tabela 4.7 que as formulações de MASTER NF_C apresentaram-se levemente mais fluidas e com menores desvios do que as preparadas com o MASTER NF_L (ver Tabela 4.6), indicando uma melhor dispersão do NF do MASTER NF_C. Na preparação do *Masterbatch* comercial utilizam-se veículos como ceras que aumentam a fluidez e melhoram a homogeneização e dispersão do NF. Percebe-se que a dispersão é um fator fundamental. O OIT mostrou a mesma tendência de aumento da

estabilidade com o aumento da concentração de NF - ação antioxidante. Observou-se que valores de OIT mais baixos para as formulações preparadas com o MASTER NF_C devem-se a características superficiais deste NF e maior dispersão. Pode estar ocorrendo adsorção de Recyclostab 411[®]. Não foi possível injetar as amostras por problemas de equipamento.

Tabela 4.7 : Formulações com concentração de 1e 2 %m/m de NF do MASTER NF_C

Formulações %m/m (NF / Recyclostab 411 [®])	MFI (g/10min) ^(a)	OIT (min) ^(a,b)
1 / 0,2	7,3 ± 0,1	9,9 ± 0,1
2 / 0,2	7,0 ± 0,1	10,6 ± 0,1

(a) Média de 2 medidas

(b) OIT em 190°C

A necessidade de uma boa dispersão do NF para uma melhor avaliação das propriedades das formulações, nos fez optar pela utilização do *Masterbatch* comercial. Como o negro de fumo nas formulações tem a função de homogeneizar a cor e o reciclado já se apresentava bem escuro, ficou estabelecido nas formulações a seguir a concentração de 1 %m/m de NF, principalmente pela melhor dispersão do mesmo no PP.

A concentração real do NF e carbonato de cálcio no MASTER NF_C (35 e 16 %m/m respectivamente, conforme informação técnica Cromex) foi determinada por gravimetria, após calcinação em mufla, e Fluorescência de Raio-X (Tabela 4.8) . Não foi utilizada a técnica de TGA pela falta de dispositivo de troca de gases e a incerteza nos componentes da formulação do *Masterbatch* comercial, os quais poderiam gerar um resíduo de CaO maior que o esperado.

A amostra contendo PP+NF+CaCO₃ sofreu decomposição do polímero com o aquecimento a 600°C em atmosfera inerte, permanecendo o resíduo NF+CaCO₃. Com o aquecimento em 800°C na presença de ar , ocorreu a oxidação do negro de fumo e a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono, conforme a Figura 4.9⁷⁴.

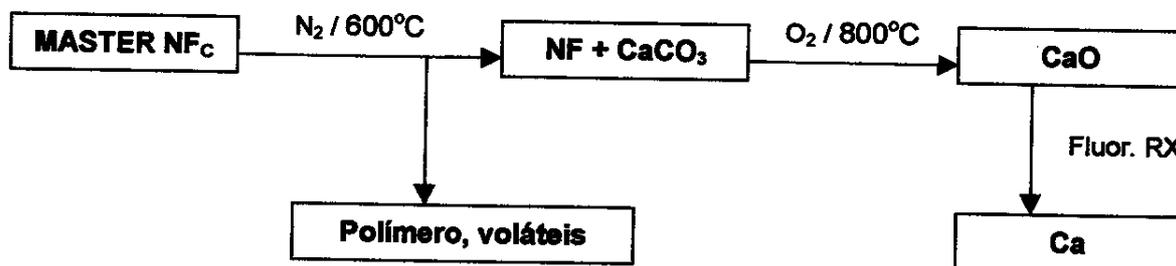


Figura 4.9 :Esquema utilizado na determinação dos teores de NF e CaCO₃ no MASTER NF_c por calcinação em Mufla e Fluorescência de Raio-X.

Tabela 4.8: Resultados da determinação do teor de cargas no MASTER NF_c

Materiais	Calcinação ^(a)		Fluorescência de Raio-x (%) ^(a)	Teor de carga (%)
	(mg)	(%)		
MASTER NF _c	1,0855	100,00	-	-
resíduo em N ₂	0,4478	41,25	-	-
resíduo em ar	0,1033	9,52	-	-
cálcio	-	-	50,6 ± 0,1	-
CaCO ₃	-	-	-	12,0 ^(a) (12,3 ± 0,3 ^(b))
Negro de fumo	-	-	-	29,2 ^(a) (29,8 ± 0,8 ^(b))

(a) Os valores na Tabela representam uma das duplicatas para exemplificação.

- Ca= 0,1033 mg (resíduo em ar) x 0,506 = 0,0523 mg $\xrightarrow{\text{estequiometria}}$ CaCO₃
- resíduo em N₂ - CaCO₃ = NF

(b) Valores obtidos da média das duplicatas

Obteve-se, portanto, em torno de 12 % de CaCO₃ e 30 % de NF no MASTER NF_c. Os valores de NF estão um pouco abaixo do especificado pelo fabricante. A partir destes teores de cargas, calcularam-se as diluições necessárias para a preparação das formulações.

Pelo teste de fluorescência de Raio-X, observou-se que além de cálcio há a presença de resíduos de enxofre, titânio, ferro, cobre e zinco. Os metais são impurezas que podem catalisar reações de degradação.

4.7. Determinação de equações de resposta

No Brasil a moldagem por injeção corresponde em torno de 34% do mercado de PP¹⁰³, um mercado em potencial para consumo de material reciclado. Porém existe a necessidade de se preparar um material peletizado de qualidade para competir com um PP virgem em algumas aplicações de injeção. No estudo deste material peletizado reciclado de qualidade escolhemos para comparação o PPv H301 de índice de fluidez do fundido 10 g/10min, material de MFI médio usado para injeção de produtos em geral. Para alcançar este índice foi necessário a incorporação do PPv H201 de MFI 20 g/10min ao polipropileno pós-consumo de 5,5 g/10min. Nesta faixa de MFI existem grades de PP homopolímero de 3 e 10 g/10min, sendo o último muito mais utilizado.

Além de verificar a quantidade de PPv H201 necessária para se obter a fluidez de 10 g/10min, decidiu-se variar ao mesmo tempo a concentração do Recyclostab 411[®], a fim de obter uma equação que pudesse relacionar estes dois fatores e prever o comportamento de outras formulações dentro dos níveis estudados. Foi analisada a influência das variações dos fatores: razão da mistura PPv H201/PPpc e concentração de Recyclostab 411[®], sobre as respostas MFI, OIT e propriedades mecânicas.

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização. Baseia-se na obtenção de equações de modelos lineares ou quadráticos ajustados a resultados experimentais de planejamento fatorial. Para saber a influência dos fatores investigados sobre a resposta de interesse, precisamos de pelo menos 3 níveis de cada fator para verificar o ajuste do modelo⁹⁷. Utilizou-se um planejamento estrela composto de 11 ensaios: 4 ensaios do planejamento 2², 3 repetições do ponto central e 4 ensaios que estão a uma distância de 2^{1/2} do ponto central, como mostrado na Figura 4.10.

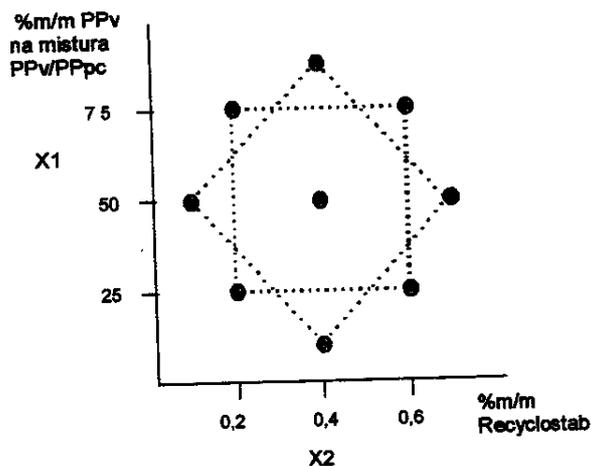


Figura 4.10: Planejamento em estrela

Sendo os modelos: $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$ (quadrático) e $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$ (linear), onde b_0, b_1, \dots, b_{12} , são estimativas dos parâmetros do modelo; x_1 e x_2 representam os fatores e y as respostas.

Prepararam-se as 11 formulações, as quais foram analisadas por OIT (200 °C), MFI e ensaios de tração (Tabela 4.9). Nesta Tabela encontram-se x_1 (concentração de PPv H201 na mistura PPv H201/ PPpc) e x_2 (concentração de Recyclostab 411®), os quais correspondem aos valores dos fatores codificados pelas equações abaixo, utilizados na metodologia de superfície de resposta (modelos):

$$x_1 = (\% \text{ PPv H201} - 50)/25 \quad \text{e} \quad x_2 = (\% \text{ Recyclostab 411}^\circ - 0,4)/0,2$$

Tabela 4.9: Resultados obtidos das formulações para obtenção das equações de respostas

Formulações %m/m (PPv em PPv:PPpc / Recyclostab 411®)	x_1	x_2	MFI (g/10min) (a)	OIT (min) (b)	σ_b (MPa) (c)	ε_b (%) (c)	E (MPa) $\times 10^{-2}$ (c)
25 / 0,20	-1	-1	7,6 ± 0,1	3,3	21 ± 3	20 ± 3	7,3 ± 0,2
75 / 0,20	+1	-1	15,3 ± 0,1	5,2	29,1 ± 0,9	16 ± 1	7,7 ± 0,4
25 / 0,60	-1	+1	7,1 ± 0,1	18,2	19 ± 1	19 ± 2	7,4 ± 0,3
75 / 0,60	+1	+1	15,0 ± 0,1	32,6	28 ± 2	17 ± 1	7,7 ± 0,4
50 / 0,40	0	0	10,5 ± 0,1	10,4	26,1 ± 0,7	17 ± 1	7,3 ± 0,2
50 / 0,40	0	0	10,4 ± 0,1	12,0	27 ± 2	18 ± 1	7,5 ± 0,1
50 / 0,40	0	0	10,3 ± 0,1	10,6	26 ± 1	18 ± 2	7,4 ± 0,2
15 / 0,40	-1,41	0	6,2 ± 0,1	7,8	18 ± 2	22 ± 3	7,0 ± 0,3
50 / 0,68	0	1,41	10,1 ± 0,1	36,2	28 ± 1	16,2 ± 0,5	7,6 ± 0,2
85 / 0,40	1,41	0	17,2 ± 0,1	19,1	31,3 ± 0,7	14,1 ± 0,9	8,1 ± 0,2
50 / 0,12	0	-1,41	10,9 ± 0,1	3,1	27 ± 2	17 ± 2	7,5 ± 0,2

(a) Média de 2 medidas.

(b) OIT realizado em isoterma de 200°C para diminuir o tempo do ensaio.

(c) Corpo-de-prova tipo I e velocidade de ensaio 40 mm/min. Média de pelo menos 5 medidas.

As equações podem ser usadas para criar superfícies de respostas e ajudar a prever que condições experimentais resultarão num valor de interesse para determinada resposta, dentro dos níveis analisados. Os ajustes de modelos lineares ou quadráticos resultaram em equações (eq 4.1 a 4.5) que relacionam as respostas (MFI, OIT, tensão e alongação na ruptura, e o módulo elástico) com os fatores (concentração de PPv H201 na mistura PPv H201/PPpc e concentração de Recyclostab 411[®]) nas condições e materiais utilizados:

$$\text{OIT} = 11,0 + 4,0x_1 + 11,2x_2 + 0,8x_1^2 + 3,9x_2^2 + 3,1x_1x_2 \quad (\text{eq. 4.1})$$

$(\pm 0,8)$ $(\pm 0,5)$ $(\pm 0,5)$ $(\pm 0,6)$ $(\pm 0,6)$ $(\pm 0,7)$

$$\text{MFI} = 10,40 + 4,07x_1 - 0,24x_2 + 0,77x_1^2 + 0,04x_2^2 + 0,00x_1x_2 \quad (\text{eq. 4.2})$$

$(\pm 0,07)$ $(\pm 0,04)$ $(\pm 0,04)$ $(\pm 0,05)$ $(\pm 0,05)$ $(\pm 0,06)$

$$\sigma_b = 25,5 + 4,5x_1 - 0,2x_2 \quad (\text{eq. 4.3})$$

$(\pm 0,5)$ $(\pm 0,6)$ $(\pm 0,6)$

$$\varepsilon_b = 17,7 - 2,1x_1 - 0,1x_2 \quad (\text{eq. 4.4})$$

$(\pm 0,3)$ $(\pm 0,4)$ $(\pm 0,4)$

$$E = 7,51 + 0,30x_1 + 0,03x_2 \quad (\text{eq. 4.5})$$

$(\pm 0,05)$ $(\pm 0,06)$ $(\pm 0,05)$

Os valores em vermelho representam os parâmetros que não são estatisticamente significativos no nível de confiança de 95%, e portanto, não foram considerados na equação. Na Figura 4.11 encontram-se as representações bidimensionais das superfícies, as curvas de nível, que são linhas em que a resposta é constante em um modelo ajustado. Para uma determinada equação de resposta, diferentes valores da resposta geram diferentes expressões da equação.

Observou-se que as equações de resposta obtidas foram todas influenciadas pela variação na concentração de PPv H201 na mistura (PPv H201/PPpc), verificado pela constante presença do fator x_1 nas equações. As respostas OIT e MFI são influenciadas por ambos os fatores.

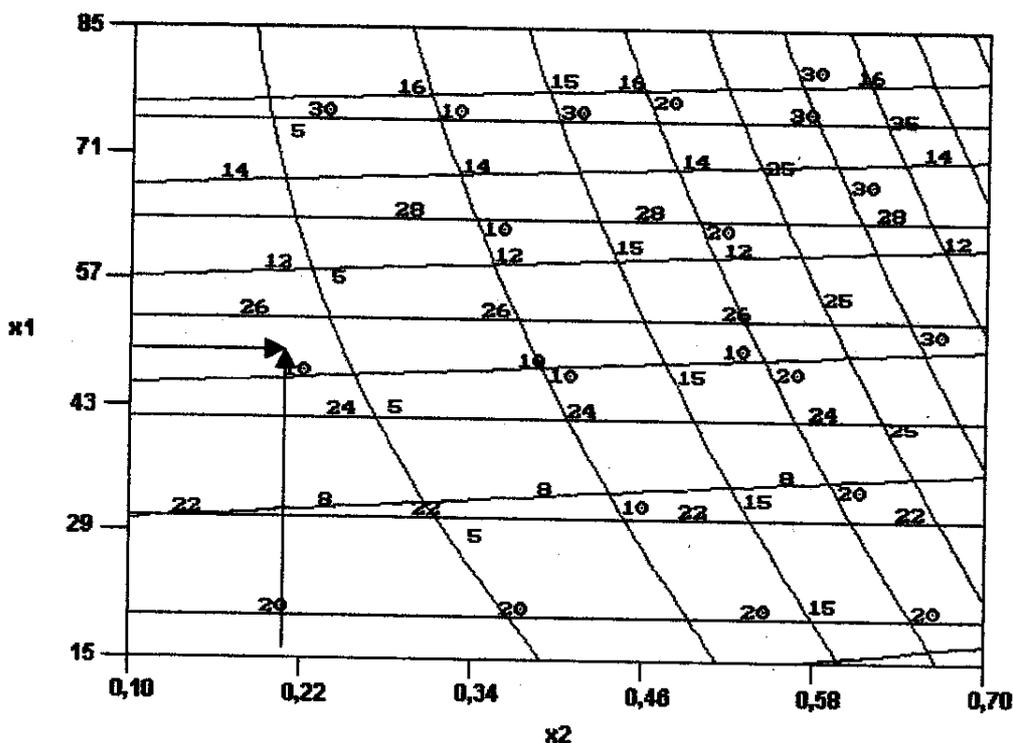


Figura 4.11: Curvas de nível que relacionam as respostas: OIT (violeta), índice de fluidez (verde) e tensão de ruptura (azul) com a concentração do PPv na mistura PPv /PPpc (fator x1) e concentração de Recyclostab 411® (fator x2), descritas pela respectivas equações.

Como esperado uma maior concentração de resina virgem de maior MFI na formulação aumentou o índice de fluidez do fundido. A equação de MFI mostrou a influência da concentração de Recyclostab 411® (fator x2), o qual age como antioxidante estabilizando a mistura e diminuindo levemente o índice de fluidez (Figura 4.12)

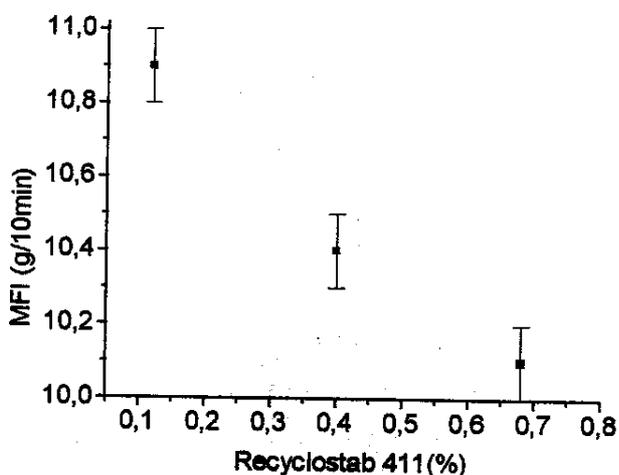


Figura 4.12: Relação entre MFI e concentração de Recyclostab 411® na mistura 1:1 (PPv/PPpc)

Escolheu-se níveis de Recyclostab até 0,6% para tentar verificar também o efeito de concentrações maiores do aditivo nas propriedades mecânicas, visto não se ter observado nos ensaios do item 4.5. As equações de resposta das propriedades mecânicas: tensão e alongação na ruptura e módulo elástico, demonstraram ser influenciadas apenas pelo fator concentração de PPv H201 na mistura (PPv H201/PPpc), sendo lineares em função deste fator. Assim pode-se obter através das equações uma previsão (extrapolação) dos valores de 100% de PPv e PPpc. Estes valores na Tabela 4.10 (em vermelho) demonstraram ser semelhantes aos valores experimentais das propriedades mecânicas, levando-se em conta os desvios padrões.

Tabela 4.10: Propriedades de PPv H201 e de PPpc

materiais	MFI (g/10min) ^(a)	OIT (min) ^(a)	σ_b (MPa) ^(c)	ε_b (%) ^(c)	E (MPa)×10⁻² ^(c)
PPv H201	20,2 ± 0,1	3,0	33 ± 1 (34)	12 ± 1 (13)	8,3 ± 0,2 (8,1)
PPpc	5,5 ± 0,1	1,4	16 ± 4 (17)	24 ± 3 (22)	6,8 ± 0,3 (6,9)

(a) Média de 2 medidas.

(b) OIT realizado em isoterma de 200 °C.

(c) Corpo-de-prova tipo I e velocidade de ensaio 40 mm/min. Média de pelo menos 5 medidas.

Os materiais utilizados apresentam diferenças bem significativas nas propriedades. O PPv H201, por ser um material de injeção bem fluido (massa molar baixa), apresenta uma tendência de maior cristalização, se refletindo no maior valor de módulo elástico e baixa alongação na ruptura. O PPpc por ser constituído de material de sopro (maior massa molar) e de injeção (menor massa molar) apresentou uma distribuição de massa molar bem larga. As cadeias menores atuam como plastificantes diminuindo a interação molecular e facilitando o escoamento, resultando em menores valores de tensão na ruptura e módulo elástico, e aumento de alongação na ruptura. Além disso, o PPpc é um material com impurezas (aditivos, metais, outros polímeros, produtos de degradação, etc.) tornando as fronteiras dos esferulitos mais frágeis, maior quantidade de defeitos na cristalização e menos moléculas atadoras na fase amorfa, ocasionando uma diminuição das propriedades mecânicas como a tensão na ruptura.

O aumento da concentração de Recyclostab 411[®] tem um maior efeito no OIT do que uma maior porcentagem de resina virgem na mistura. A análise da estabilidade termoxidativa foi mais complexa do que as outras respostas. O OIT foi influenciado pelos

dois fatores (concentração de PPv H201 na mistura PPv H201/PPpc e concentração de Recyclostab 411[®]) apresentando na equação um forte parâmetro de interação (x_1x_2). Principalmente em relação ao OIT, as previsões só podem ser feitas dentro do intervalo estudado em vista destas interações entre os fatores.

O PPpc apresenta um baixo OIT por ser um material com pouco conteúdo residual de aditivos e um maior número de sítios ativos de degradação. É mais difícil de ser estabilizado, consumindo muito mais os antioxidantes, por isso que o acréscimo no OIT considerando o aumento da concentração de Recyclostab 411[®] de 0,2 para 0,6 % é bem menor (~15 min) para a mistura 25 % PPv H201/ 75 % PPpc do que para mistura 75 % PPv H201/ 25 % PPpc (OIT ~ 27 min). Durante o processamento do PPpc junto com o polímero virgem, os sítios de oxidação são distribuídos de forma homogênea na mistura, promovendo a aceleração da oxidação do polímero virgem^{5,11}. Além disso, o aumento do OIT não é aparentemente linear com a concentração de Recyclostab 411[®] (Figura 4.13)

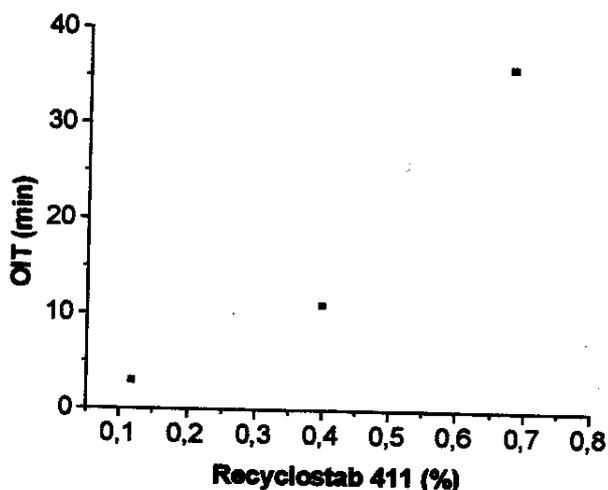


Figura 4.13: Relação entre OIT e concentração de Recyclostab 411[®] na mistura 1:1 (PPv/PPpc)

Se tivéssemos outras formulações com concentrações maiores de Recyclostab 411[®] poderíamos observar a presença ou não de um platô na estabilização, a partir do qual um acréscimo de antioxidante não aumentaria mais o OIT, os sítios de degradação estariam saturados. Uma concentração exagerada de estabilizante além de encarecer o produto pode agir como pró-degradante⁹⁰.

O PPv H301, o qual queremos comparar, formulado com 1 %m/m de negro de fumo apresentou índice de fluidez do fundido de $10,7 \pm 0,1$ g/10min, OIT de 3,6 min em isoterma de 200 °C e propriedades mecânicas: tensão de ruptura de 30 ± 2 MPa, alongação na ruptura de $16,5 \pm 0,9$ % e módulo elástico de $8,2 \pm 0,3 \times 10^2$ MPa . Através da observação das curvas de nível (Figura 4.11) e por cálculos das equações de respostas (eq. 4.1 a 4.5), observou-se que uma formulação que apresenta estabilidade termoxidativa e índice de fluidez do fundido próximos ao PPv H301 com NF incorporado é a formulação composta da mistura 1:1 (PPv H201/ PPpc) e 0,20 % de Recyclostab 411® mais 1 % de NF. Calculando-se pelas equações de resposta, esta formulação apresentou os seguintes resultados: índice de fluidez do fundido de 10,2 g/10min, OIT de 3,7 min, tensão de ruptura de 25,5 MPa, alongação na ruptura de 17,7 % e módulo elástico de 7,5 MPa .

Como os materiais PPv H201 e PPpc apresentaram grandes diferenças nas propriedades mecânicas, fica difícil obter um produto com uma mistura 1:1 com as mesmas características mecânicas do PPv H301. A não ser que se adicione cargas como fibras de vidro ou talco, os quais podem elevar o módulo elástico e tensão de ruptura e diminuir a alongação. Uma outra alternativa seria preparar misturas na proporção 3:1 (PPv H201/PPpc), onde se diluiria um material mais barato e as propriedades mecânicas não seriam tão afetadas, teríamos um material mais estabilizado, porém com um acréscimo na fluidez.

A formulação contendo 1:1 (PPv H201/ PPpc) e 0,20 % de Recyclostab 411® produz *pellets* com MFI e estabilidade termoxidativa semelhante ao PPv H301. Tendo por base as propriedades mecânicas, esta formulação pode ser utilizada em aplicações que exijam menor rigidez, maior elasticidade, como tampas, potes, caixas de CD, peças de painel, etc..

Apesar de se utilizar materiais com grandes diferenças nas propriedades, como o índice de fluidez do fundido, obteve-se pelos resultados e desvios padrões uma boa homogeneização das resinas na extrusão, indicando eficiência do processo.

4.8. Efeito do número de ciclos de Processamento

Durante a extrusão, o polímero fundido é exposto a temperaturas altas e cisalhamento, além da presença do oxigênio, podendo causar degradação e alteração da massa molar. Portanto, a degradação que ocorre no processamento e a estabilidade do material pode ser verificada através de experimentos que relacionem uma certa propriedade com o número de vezes que o material é processado (ciclos de processamento).

Processaram-se sucessivamente (13 vezes) as seguintes formulações para comparação. Todas as formulações contêm 1 %m/m de NF e 0,4 %m/m de CaCO₃ provenientes do MASTER NF_c:

- **FM1** = PPv H301
- **FM2** = mistura 1:1 (PPv H201/PPpc)
- **FM3** = mistura 1:1 (PPv H201/PPpc) + 0,2 %m/m Recyclostab 411®
- **FM4** = mistura 1:1 (PPv H201/PPpc) + 0,4 %m/m Recyclostab 411®

Escolheram-se dois métodos de ensaio para avaliação das quatro formulações, sendo um deles muito utilizado nas Indústrias e o outro mais específico: índice de fluidez do fundido e OIT, respectivamente. A eficiência de antioxidantes é normalmente medida pela sua habilidade de minimizar mudanças no índice de fluidez do fundido do polímero e pelo aumento da estabilidade termoxidativa no ensaio de OIT^{37,104}.

Realizaram-se os ensaios dos ciclos de processamento ímpares, portanto, C1 corresponde ao primeiro ciclo, C3 ao terceiro ciclo, etc. Os resultados dos ensaios apresentam-se nas tabelas 4.11 e 4.12. Os ciclos de processamento das formulações foram plotados em função das propriedades OIT e MFI (Figuras 4.14 e 4.15).

Tabela 4.11: Resultados de OIT e MFI das formulações FM1 e FM2 em relação ao número de extrusões

ensaios	FM1		FM2	
	OIT (min) ^(a)	MFI (g/10min) ^(b)	OIT (min) ^(a)	MFI (g/10min) ^(b)
C1	3,5	10,8 ± 0,1	1,8	10,9 ± 0,1
C3	3,3	11,4 ± 0,1	1,7	12,7 ± 0,1
C5	3,0	13,0 ± 0,1	1,1	14,9 ± 0,1
C7	2,2	14,4 ± 0,1	0,8	17,2 ± 0,1
C9	2,4	16,3 ± 0,1	0,7	20,1 ± 0,1
C11	1,8	18,8 ± 0,1	0	23,8 ± 0,1
C13	1,9	21,1 ± 0,1	0	26,8 ± 0,1

(a) OIT medido em 200 °C.

(b) Média de pelo menos 2 medidas.

Tabela 4.12: Resultados de OIT e MFI das formulações FM3 e FM4 em relação ao número de extrusões

ensaios	FM3		FM4	
	OIT (min) ^(a)	MFI (g/10min) ^(b)	OIT (min) ^(a)	MFI (g/10min) ^(b)
C1	4,0	10,4 ± 0,1	11,9	10,0 ± 0,1
C3	3,8	11,1 ± 0,1	10,5	10,5 ± 0,1
C5	4,0	11,9 ± 0,1	11,8	10,8 ± 0,1
C7	3,6	12,3 ± 0,1	10,0	11,1 ± 0,1
C9	3,0	12,9 ± 0,1	10,2	11,4 ± 0,1
C11	3,7	13,5 ± 0,1	11,1	11,8 ± 0,1
C13	3,4	14,0 ± 0,1	—	—

(a) OIT medido em 200 °C.

(b) Média de pelo menos 2 medidas.

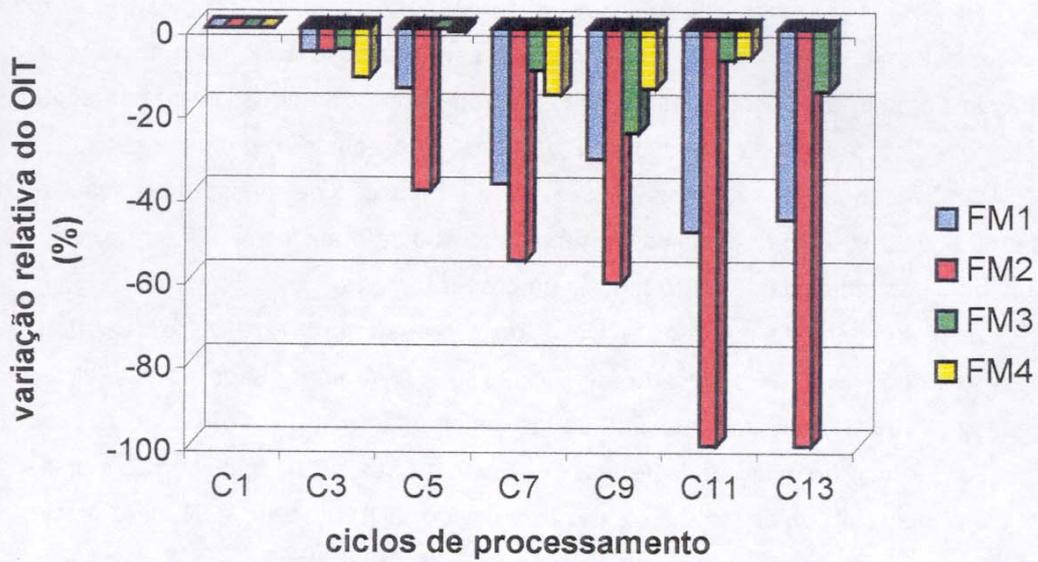


Figura 4.14: Variação percentual relativa do OIT em função do número de ciclos de processamento das formulações.

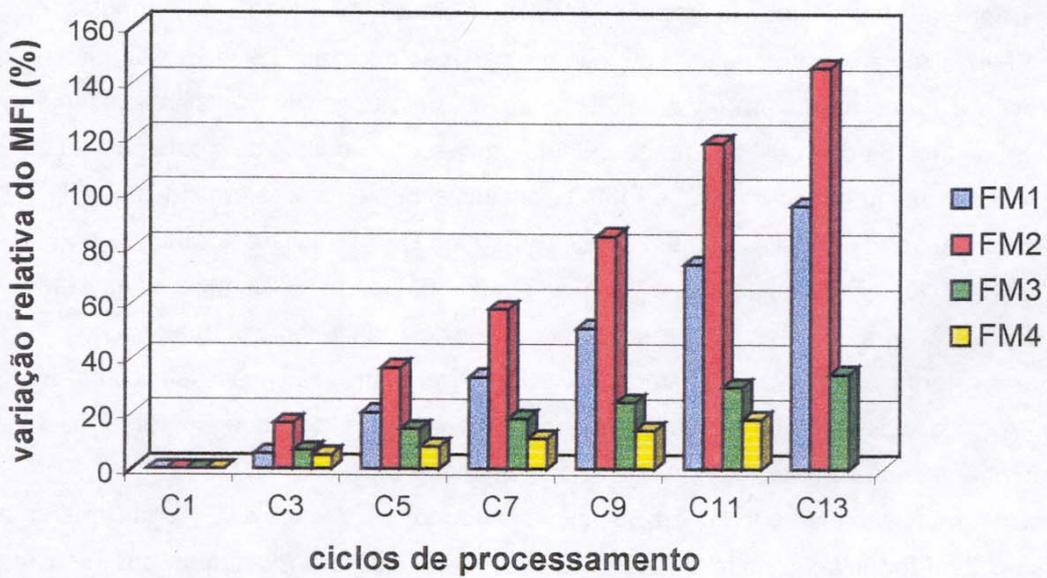


Figura 4.15: Variação percentual relativa do MFI em função do número de ciclos de processamento das formulações.

O PPv H301, segundo informações do fornecedor, é aditivado com 0,10 % da mistura antioxidante Irganox B215. O polímero é estabilizado o suficiente para evitar a degradação durante fabricação e estoque. Observou-se com as sucessivas extrusões o aumento do índice de fluidez do fundido (95 % em relação ao inicial) e diminuição do OIT (45 %). A aditivação inicial não conseguiu evitar a diminuição da massa molar causada pela degradação por cisão de cadeias. O material tornou-se mais instável a termoxidação pelo consumo dos antioxidantes a cada ciclo de processamento.

Com o aumento do número de ciclos de processamento, o FM2 apresentou o maior aumento do índice de fluidez do fundido (146 %) e a maior queda na estabilidade termoxidativa (100 %), a qual mostrou-se de difícil determinação pelo processo de oxidação se dar logo no início da isoterma. Observou-se que o OIT inicial da formulação FM2 é bem baixo, um valor mais próximo do valor do OIT do PPpc (OIT de 1,4 min - Tabela 4.10). O polipropileno pós-consumo é um material degradado e sensível a degradação em vista das várias etapas de processamento a que foi submetido, uso final, por apresentar as impurezas pró-degradantes e um menor conteúdo de estabilizantes ativos. Segundo Pospisil¹¹, ao misturar PPv com PPpc, pode haver uma aceleração da oxidação por homogeneização dos sítios de degradação, o que causaria uma maior cisão das cadeias em relação ao PPv. Daí, a necessidade de estabilização na mistura.

Conforme se adiciona Recyclostab 411[®] na mistura PPv H201/PPpc (formulações FM3 e FM4), a estabilidade aumenta e diminui a variação no índice de fluidez do fundido em relação à formulação FM2 (mistura PPv H201/PPpc sem aditivo). Os antioxidantes diminuem o efeito da degradação, interferindo no processo em cadeia de cisão molecular.

Apesar das formulações FM1 e FM3 terem inicialmente valores próximos de OIT e MFI, a formulação FM1 apresentou uma maior queda no OIT e na viscosidade que o FM3 após os 13 ciclos. A formulação FM3 em relação a FM1 tem 30% mais estabilidade termoxidativa e apresenta-se 60% menos fluida. Existe uma diferença maior ainda se considerar a formulação FM2, a mistura PPv H201/PPpc sem aditivação. Isto comprova que a Recyclostab 411[®] torna o material mais resistente à degradação, obtendo-se portanto um material de qualidade que pode competir com o virgem.

Na formulação FM4 o índice de fluidez varia pouco (~18 %) e o OIT é praticamente constante. Esta formulação poderia ser utilizada diretamente para moldagem por injeção visto estar mais protegida contra degradação termoxidativa, em aplicações onde esta propriedade seja importante, como exposições ao calor. A oscilação no OIT se deve ao teste de OIT ser feito apenas uma vez para cada formulação e a amostragem ser muito

pequena ~10mg.

É importante adicionar o Recyclostab desde o primeiro processamento do PP, porque mesmo que este polímero aditivado não receba uma nova carga adequada de estabilizantes nas próximas etapas de transformação, por exemplo na etapa de injeção de um produto final, o Recyclostab presente inicialmente consegue minimizar o efeito de degradação no PP.

Não foram injetados corpos-de-prova, mas segundo Marrone e La Mantia^{90,105}, os quais estudaram processamento de polipropileno virgem e misturas de polipropileno virgem e polipropileno reciclado de resina virgem. As extrusões sucessivas (6 x) causam no polipropileno virgem variações nas propriedades mecânicas como diminuição da tensão e alongação na ruptura e aumento do módulo elástico e tensão de escoamento pela diminuição de massa molar e aumento da cristalização. O aumento da concentração de reciclado na mistura tende a causar os mesmos efeitos nas propriedades. Nos ciclos de processamento de formulações aditivadas, os antioxidantes mostraram diminuir os efeitos da degradação nas propriedades mecânicas.



CAPÍTULO 5 - Conclusões

CONCLUSÕES

Nas condições de processamento estudadas, o perfil de temperatura e a velocidade de rotação da rosca afetaram levemente as propriedades do material: causaram uma menor estabilidade térmica do material, uma tendência de aumento no índice de fluidez do fundido, diminuição da tensão e alongação na ruptura. Não ocorreram variações significativas na temperatura de fusão, na cristalinidade e no módulo elástico. O efeito térmico prevaleceu sobre o efeito mecânico no processo de degradação do PP. Para o processamento de formulações selecionaram-se os parâmetros de processamento: temperatura das zonas de aquecimento em 180, 190, 195, 200 e 210 °C e velocidade de rotação da rosca em 50 rpm (T1V2). O tempo de residência do PPv H301 na condição de processamento T1V2 na extrusora Wortex foi de 3 min.

A preparação de *masterbatch* no laboratório mostrou-se inadequada pela dificuldade de manuseio e falta de equipamento para uma eficiente dispersão do pigmento. A concentração média real do negro de fumo no MASTER NF_L foi de 8 %m/m com perda de 2% durante a sua preparação.

A análise quimiométrica para verificar os efeitos do negro de fumo e Recyclostab 411[®] na mistura 1:3 (PPv H201/ PPpc) indicou que o aumento na concentração dos aditivos causa um aumento médio significativo na estabilidade termoxidativa (OIT) em 1,0 e 5,8 min, respectivamente. A formulação mais estável contém 2%_{m/m} de NF e 0,20 %_{m/m} de Recyclostab 411[®], sendo 4 vezes mais estável que o branco. Não há interação significativa entre os aditivos. Observou-se, nestas formulações, uma tendência de diminuição do índice de fluidez do fundido e alongação na ruptura e aumento do módulo de elasticidade com o NF. A microscopia óptica das formulações indicaram problemas de dispersão do NF no MASTER NF_L.

As formulações utilizando *Masterbatch* comercial apresentaram melhores dispersões, sendo o escolhido para preparação das formulações posteriores. O teor de cargas determinado no MASTER NF_C, 30 %_{m/m} de NF e 12 %_{m/m} de CaCO₃, foi menor que o especificado pelo fabricante.

O polipropileno pós-consumo por apresentar índice de fluidez do fundido em 5,5 g/10min, foi necessário a incorporação de uma resina de maior fluidez (PPv H201) para poder comparar com o PPv H301 (10 g/10min).

Utilizando-se a metodologia de superfície de resposta, através de um planejamento estrela, obteve-se 5 equações que relacionam os fatores, concentração de

PPv H201 na mistura PPv H201/ PPpc e concentração de Recyclostab 411[®], com as respostas: índice de fluidez do fundido, OIT, tensão e elongação na ruptura e módulo elástico. As equações podem ajudar a prever que condições experimentais resultarão num valor de interesse para determinada resposta, dentro dos níveis analisados. A formulação 1:1 (PPv H201/ PPpc) + 0,20 %m/m Recyclostab 411[®] produz *pellets* com propriedades comparáveis, em estabilidade termoxidativa e índice fluidez do fundido, ao virgem PPH30, ambos formulados com 1 %m/m de negro de fumo. Com relação às propriedades mecânicas, a formulação apresentou uma maior elongação na ruptura e menor tensão na ruptura e módulo elástico.

Após extrusões sucessivas, o PPv H301(formulação FM1) e a mistura 1:1 de PPv H201/ PPpc (formulação FM2) apresentaram as menores estabilidades termoxidativas e maiores valores de fluidez, causado pelo consumo dos antioxidantes durante as 13 extrusões e na FM2 pela presença de material pós-consumo com suas impurezas (sítios de degradação). A adição de Recyclostab 411[®] na mistura 1:1 de PPv H201/ PPpc (formulações FM3 e FM4) estabilizou mais o OIT e manteve o índice de fluidez do fundido pela diminuição da cisão de cadeias poliméricas durante o processamento. A formulação FM3 contendo 0,20 %m/m de Recyclostab 411[®] (formulação determinada pela equação de resposta) confirmou a qualidade para competir com os pellets virgens. A formulação contendo 0,40% de Recyclostab 411[®] mantém constante as propriedades e pode ser utilizada na moldagem por injeção sem necessidade de nova aditivação, em aplicações que necessite de uma adequada estabilidade termoxidativa.

A reciclagem mecânica é uma solução para os problemas dos resíduos sólidos plásticos no lixo gerando benefícios econômicos, porém devido ao processamento, estocagem e aplicações finais, o PP sofre degradação. Um dos caminhos para a reutilização é a restabilização com antioxidantes e misturas com materiais virgens para diminuição de custos em aplicações de menor exigência mecânica. É importante se ter conhecimentos tecnológicos de materiais, processos e equipamentos para se obter materiais competitivos, além de incentivo legislativo e de um mercado absorvedor dos produtos reciclados. Uma separação eficiente dos plásticos é decisiva na qualidade da reciclado.



CAPÍTULO 6 - Sugestões para Trabalhos Futuros

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as propriedades mecânicas, incluindo a resistência ao impacto Izod das 4 formulações do ciclo de processamento.
- Avaliar a degradação das amostras nas condições de processamento e nas extrusões sucessivas pelos testes de análise de carbonilas por Infravermelho e variação e distribuição da massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel.
- Analisar diferentes condições de processamento através de ciclos de processamento.
- Estudar o efeito de cargas e reforços no PP pós-consumo e nas misturas com PP virgem.
- Verificar por DSC os efeitos de agente nucleante do negro de fumo e do material pós-consumo na mistura com virgem. Utilização de Microscopia Óptica para verificar as morfologias distintas.
- Procurar aplicações para as formulações desenvolvidas.



CAPÍTULO 7 - Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Vilhena, A. T. e Hemais, C. A.; "Recuperação de Rejeitos Plásticos no Brasil: Alguns Aspectos Econômicos", *Anais do III Congresso Brasileiro de Polímeros*, Rio de Janeiro, vol 2, (1995) 1179-1182.
- 2 - Norma ASTM D 5033/90: "The Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics".
- 3 - Fichas Técnicas Cempre, 4ª edição, nº 1-12 (1999).
- 4 - Comitê Editorial; "Reciclagem: Alumínio e Plásticos Lideram Atividades Nessa Área", *Metalurgia & Materiais*, setembro (1996) 509-514.
- 5 - Pospisil, J.; Horak, Z.; Krulis, Z. e Nespurek, S.; "The Origin and Role of Structural Inhomogeneities and Impurities in Material Recycling of Plastics", *Macromol. Symp.*, 135 (1998) 247-263.
- 6 - Baumann, M. H.; "Reciclagem I: Fatores Econômicos Determinam a Forma de Gerenciamento de Resíduos Plásticos", *Plástico Industrial*, março (1999) 98-105.
- 7 - Audet, C. e Langlet, B.; "Plastics Waste, Composition, Quantities, and Disposal Alternatives" em *Plastics Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse*, editor N. Mustafa, Marcel Dekker, New York, (1993) 141-184.
- 8 - Agnelli, J. A. M. e Wiebeck, H.; "Reciclagem de Polímeros: Situação Brasileira", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, outubro/dezembro (1996) 9-18.
- 9 - Sammarco, C. e Delfini, L.; "Reciclagem II: Mercado Brasileiro Tem Potencial para Ampliar a Reciclagem de Plásticos", *Plástico Industrial*, março (1999) 106-119.
- 10 - Ehrig, R. J. ; *Plastics Recycling: Products and Processes*, Oxford University Press, New York, (1992) 289p.
- 11 - Pospisil, J.; Sitek, F. A. e Pfaendner, R.; "Upgrading of Recycled Plastics by Restabilization - an Overview", *Polym. Deg. Stab.*, 48 (1995) 351-358.

- 12 - Comitê Editorial; *Reciclagem de Plásticos e Desenvolvimento de Produtos*, Tátil Design (1994) 76p.
- 13 - Comitê editorial; "Reciclagem: Vida Longa para os Plásticos", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, outubro/dezembro (1992) 10-11.
- 14 - Comitê editorial; *Monitoramento Tecnológico - Recuperação e Reciclagem de Rejeitos Plásticos*, INPI, nov (1992) 28p.
- 15 - Alcantara, R. L., Carvalho, L. H. e Ramos, S. M. L. S.; "Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. I- Influência das Condições de Processamento", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, julho/setembro (1995) 42-47.
- 16 - Gnatowski, M.; "Plastic Identification" em *Plastics Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse*, editor N. Mustafa, Marcel Dekker, New York, (1993) 91-117.
- 17 - Comitê editorial; *Oportunidades de Investimento para Pequenos Negócios na Reciclagem de Materiais do Lixo Urbano - Situação Atual da Indústria da Reciclagem no Brasil*, SEBRAE-RJ, junho (1992) 56p.
- 18 - Mustafa, N. e Hanamann, J.; "Postconsumer Plastic Waste Recycling" em *Plastics Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse*, editor N. Mustafa, Marcel Dekker, New York, (1993) 223-283.
- 19 - Vomberger, K. e Willenberg, B.; "Rapid Identification of Plastics"; *Kunststoffe*, 84 (n.5), (1994) 586-591.
- 20 - Papaspyrides, C. D. e Poulakis, J. G.; "Recycling, Plastics" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, (1996).
- 21 - Fujii, F.; "Reciclar é Voltar por Cima", *Plásticos em Revista*, dezembro 96/ janeiro 97, 14-36.
- 22 - Lieberan, R. B. e Barbe, P. C.; "Propylene Polymers" em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª ed., editores H. F. Mark et. al., John Wiley & Sons, New York, 13 (1987) 464-531.

- 23 - Nothenberg, M.; "Catálise Metalocênica Ganha Destaque na Feira", *Plástico Moderno*, novembro (1995) 28-30.
- 24 - Leaversuch, R. D.; "Metallocene Resins: Is the Revolution for Real?", *Modern Plastics International*, junho (1994) 38-40.
- 25 - Yu, L. e Shanks, R. A.; "Fillers, Polypropylene" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, 1996.
- 26 - Whiteley, K. S.; Heggs, T. G.; Koch, H e Mawer, R. L.; "Polyolefins" em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª ed., editores Elvers, B. et. al., VCH, New York, A21 (1982) 487-577.
- 27 - Prioleau, R. M.; "Recycling of Polypropylene", *ACS Symp. Series - Plastics, Rubber, and Paper Recycling*, 609 (1995) 80-88.
- 28 - Berger, M.; Jonischkeit, W.; Klemm, K. e Terwyen, H.; "Boa Relação Custo-Desempenho faz do PP um Material Ideal para Formulações", *Plástico Industrial*, maio (1999) 18-29.
- 29 - Fairbanks, M.; "Plástico Reciclado Quer Sair da Clandestinidade", *Plástico Moderno*, abril (1992) 23-30.
- 30 - Fujii, F e Costa, S. M.; "Reciclagem: A Vida útil do Plástico Promete Novas Reencarnações", *Plásticos em Revista*, agosto (1994) 26-55.
- 31 - Segatto, C.; "Da Sucata para o Carro", *Quatro Rodas*, outubro (1995) 114-121.
- 32 - Pfaendner, R.; Herbst, H.; Hoffmann, K.; Klingert, B. e Sitek, F.; "Quality Improvement of Recycled Automotive Parts by Restabilization", *Conferência Recycle '93*, Davos, 8/2-9 (1993).
- 33 - Kelen, T.; *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1983) 211p.
- 34 - De Paoli, M-A.; *Polímeros: Degradação e Estabilização*; apostila de curso, IQ - Unicamp, (1995) 81p.

- 35 - Schnabel, W.; *Polymer Degradation : Principles and Practical Applications*, Carl Hanser, Munich, (1981) 227p.
- 36 - Billingham, N. C. e Calved, P. D. ; "An Introduction" em *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, editor N. S. Allen, Applied Science Publishers, London, (1983) 1-28.
- 37 - Al-Malaika, S.; "Antioxidants and Stabilizers" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, (1996).
- 38 - Camilli, M.C.; *Princípios de Estabilização Térmica e à Luz UV de Materiais Poliméricos*, catálogo Ciba-Geigy - Divisão Aditivos (1991) 27p.
- 39 - Ruiz, C. E.; "Polypropylene: Fundamentals and Use" em *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, editor J. Edenbaum, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 102-114.
- 40 - Swasey, C. C.; "Antioxidants" em *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, editor J. Edenbaum, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 193-202.
- 41 - Henninger, F.; Drake, W. O. e Sitek, F.; "The Role of Processing in Recycling of Polyolefins", *Anais II Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, outubro (1993) 704-717.
- 42 - Zweifel, H.; "Effect of Stabilization of Polypropylene During Processing and Its Influence on Long-Term Behavior Under Thermal Stress" , *Polymer Durability*, 249 (1996) 375-396.
- 43 - Maiti, S. N.; "Additives - Types and Applications" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, 1996.
- 44 - Scheirs, J.; "Polyethylene-Stabilization and Compounding" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, 1996.
- 45 - Stevens, M. P.; " Additives - Property and Processing Modifiers" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, 1996.

- 46 - Schwetlick, K., "Mechanisms of Antioxidant Action of Phosphite and Phosphonite Esters", em *Mechanisms of Polymer degradation and Stabilisation*, editor G. Scott, Elsevier Science Publishers, London, vol. 2 (1990) 23-59.
- 47 - Neri, C.; Costanzi, S.; Riva, R. M.; Farris, R. e Colombo, R.; "Mechanism of Action of Phosphites in Polyolefin Stabilisation", *Polym. Deg. Stab.*, 49 (1995) 65-69.
- 48 - Herbst, H.; Hoffmann, K.; Pfaendner, R. e Sitek, F.; "Property Improvement of Recycled Plastics by Restabilization" em *Proceeding VIII International Recycling Congress*, vol. 3 (1993) 332-334.
- 49 - Rodrigues, P.; "Alternativas Agitam Mercado de Aditivos", *Plástico Moderno*, abril (1992) 12-16.
- 50 - Grossman, R. F.; "Concentrates and Masterbatches" em *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, editor J. Edenbaum, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 1002-1015.
- 51 - Pfaendner, R.; Herbst, H.; Hoffmann, K. e Sitek, F.; "Recycling and Restabilization of Polymers for High Quality Applications: An Overview", *Die Angew. Makrom. Chem.*, 232 (1995) 193-227.
- 52 - Comitê editorial; *Recycling e Restabilization - New life for plastics*, catálogo Ciba-Geigy, publ. 28950/e, setembro (1995) 15p.
- 53 - Gilroy, H. M. e Chan, M. G.; "Effect of Pigments on the Aging Characteristics of Polyolefins" em *Polym. Sci. Technol*, 26 (1984) 273-287.
- 54 - Ferraro Jr., D.; "Masterbatches Mudam Estratégias de Mercado", *Plástico Moderno*, set (1990) 12-14.
- 55 - Wolf, R. e Kaul, B. L.; "Plastics, Additives", em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª ed., editores B. Elvers et. al., VCH, New York, A20 (1982), 459-507.
- 56 - Silberman, A.; Raninson, E.; Dolgopolsky, I. e Kening, S.; "The Effect of Pigments of the Crystallization and Properties of Polypropylene", *Polym. Adv. Technol.*, 6 (1995) 643-652.

- 57 - Accorsi, J. e Romero, E.; "Special Carbon Black for Plastics", *Plastics Engineering*, abril (1995) 29-32.
- 58 - Spinelli, F. R.; "Conductive Carbon Blacks" e "Carbon Blacks for Color Use" em *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, editor J. Edenbaum, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 615-643 e 938-947.
- 59 - Lyon, F. e Burgess, K. A. "Carbon Black" em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª ed., editores H. F. Mark et. al., John Wiley & Sons, New York, 2 (1987) 623-640.
- 60 - Fairbanks, M.; "Negro-de-Fumo Ganha Status de Especialidade", *Química e Derivados*, fevereiro (1997) 20-24.
- 61- Chiu, H-T. e Chiu, W-M.; "Influence of Mechanical Properties in Carbon Black (CB) Filled Isotactic Polypropylene (iPP) and Propylene-Ethylene Block Copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 607-612.
- 62 - Vinci, M. e La Mantia, F. P.; "Properties of Filled Recycled Polypropylene", *J. Polym. Eng.*, 16, (n.3), (1996/7) 203-215.
- 63 - Allen, N. s.; "Photostabilization and Photosensitized Degradation of Polyolefins by Pigments" em *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, editor N. S. Allen, Applied Science Publishers, London, (1983) 337-371.
- 64 - Pfaendner, R.; Herbst, H.; Hoffmann, K.; Klingert, B. , Sitek, F. e Cooper, T.; "Increasing the Service Life of Moulding Containing Recyclate", *Kunststoffe*, 85(n.1) (1995), 81-84.
- 65 - Hawkins, W. L.; "Recent Advances in Mechanisms for the Stabilization of Polyolefins", *J. Polym. Sci.: Symp.*, 57 (1976) 319-328.
- 66 - Petrovic, Z. S., Martinovic, B., Divjakovic, V. e Budinski-Simendic, J.; "Polypropylene - Carbon Black Interaction in Conductive Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 49 (1993) 1659-1669.

- 67 - Jurado, J. R.; Moure, C. e Duran, P.; Rodriguez, M.; Linares, A. e Acosta, J. L.; "Electrical and Morphological Studies of Polymeric Composites Based on Carbon Black", *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 4022-4025.
- 68 - Ghidelli, L.C.; *Processos de Transformação Baseados em Extrusão*, apostila de curso, Colégio Técnico de Campinas - UNICAMP, (1994) 65p.
- 69 - Burkhardt, G.; Hüsgen, U.; Kalwa, M.; Pötsch, G. e Schwenzer, C.; "Plastic Processing" em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª ed., editores B. Elvers et. al., VCH, New York, A20 (1982) 663-758.
- 70 - Piazi, J. C. e Faria Jr., S. L. P.; *Extrusão - Noções básicas e Aplicações*, catálogo Polialden Petroquímica, 1ª ed., abril (1989) 85p.
- 71 - Rauwendaal, C.; "Screw Design" em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª ed., editores H. F. Mark et. al., John Wiley & Sons, New York, 15 (1988) 68-115.
- 72 - Rauwendaal, C.; "Conceitos sobre Projetos de Roscas para Extrusão", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jan/mar (1993) 37-44.
- 73 - Haines, P. J.; *Thermal Methods of Analysis - Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic & Professional, Londres, (1995) 286p.
- 74 - Wetton, R. E.; "Thermal Analysis" em *Polymer Characterization*, Blackie Academic & Professional, editores B. J. Hunt e M. I. James, Londres, (1993) 178-221.
- 75 - Brandrup, J. e Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*, 2ª ed., Interscience, New York, 24 (1975).
- 76 - Mason, L. R. e Reynolds, A. B.; "Standardization of Oxidation Induction Time Testing Used in Life Assessment of Polymeric Electric Cables", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (1997) 1691-1702.
- 77 - Norma ASTM D-3895/95: *Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry*.

- 78 - Thomas, L. C.; "Specialty Applications of Thermal Analysis", *American Laboratory*, janeiro (1987) 40-48.
- 79 - Gibbons, J. J.; "Thermal Analysis Methods to Polymers and Rubber Additives", *American Laboratory*, janeiro (1987) 33-39.
- 80 - Flanagan, M., "Mechanical and Rheological Testing" em *Polymer Characterization*, Blackie Academic & Professional, editores B. J. Hunt e M. I. James, Londres, (1993) 261-296.
- 81 - Norma ASTM D-1238/95: *Melt Flow Rates of termoplastics by Extrusion Plastometer*.
- 82 - Norma ASTM D-638/95: *Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
- 83 - Vaughan, A. S., "Polymer Microscopy", em *Polymer Characterization*, Blackie Academic & Professional, editores B. J. Hunt e M. I. James, Londres, (1993) 297-320.
- 84 - Angelini, J. M., *Estudo da Degradação Termooxidativa e da Estabilização de Polipropileno Isotático com Talco e Negro de Fumo*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-EQ, (1993) 97p.
- 85 - Müller, R. O.; *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Plenum Press, New York, (1972) 326 p.
- 86 - Newton, I. D., "The separation and analysis of additives in polymers" em *Polymer Characterization*, Blackie Academic & Professional, editores B. J. Hunt e M. I. James, Londres, (1993) 8-36.
- 87 - Brennam, W. P.; "Some Applications of Thermal Analysis as a Supplement to or Replacement for ASTM Testing Standards", *Thermochim. Acta*, 18 (1977) 101-111.
- 88 - Folha de Dados do Produto: *Polipropileno Homopolímero*, H301, Brastec; OPP Petroquímica, março (1996).
- 89 - Guerrica-Echevarría, G.; Eguiazábal, J. I. e Nazábal, J.; "Effects of Reprocessing Conditions on the Properties of Unfilled and Talc-filled Polypropylene", *Polym. Deg. Stab.*, 53 (1996) 1-8.

- 90 - Marrone, M. e La Mantia, F. P.; "Re-stabilization of Recycled Polypropylenes", *Polymer Recycling*, 2 (n.1), (1996) 17-26.
- 91 - Eisele, U., .; "Introduction to Polymers Physics", Spring-Verlag, Berlin (1990) 177p.
- 92 - Avella, M.; Dell'Erba, R. e Martuscelli, E.; " Fiber Reinforced Polypropylene: Influence of iPP Molecular Weight on Morphology, Crystallization, Thermal and Mechanical Properties" , *Polymer Composites*, 17(n.2), (1996) 228-299.
- 93 - Dolgopolsky, I.; Silberman, A. e Kening, S.; "The Effect of Nucleating Agents on the Crystallization Kinetics of Polypropylene", *Polym. Adv. Technol.*, 6 (1995) 653-661.
- 94 - Chen, T.; Patterson, W. I. e Dearly, J. M.; "On-line Measurement of Residence Time Distribution in a Twin-Screw Extruder", *Intern. Polym. Proces.* , X(n.1), (1995) 3-9.
- 95 - Raja, A., Pendyala, V. N. S.; Xavier, S. F.; Shah, A. C. e Nair, K. B.; "Studies on Antioxidantes, 1- Phenolic Antioxidants as Stabilizers for Polypropylene", *Die Angew. Makromol. Chem.*, 215 (1994) 1-10.
- 96 - Klemchuk, P.P. e Thompson, T.; "Stabilization of Recycled Plastics", *ACS Symp. Series - Emerging Technologies in Plastics Recycling* , 513 (1992) 74-87.
- 97 - Barros Neto, B.; Scarminio, I. S., Bruns, R. E.; *Planejamento e Otimização de* , editora da Unicamp, Campinas, (1995) 299p.
- 98 - Koszkuł, J.; "The Investigation of Some Physical Properties of Carbon Black/ Polypropylene Composites", *J. Polym. Eng.*, 18(n.4), (1998) 249-262.
- 99 - Kaynak, A.; Polat, A. e Yilmazer, U.; "Some Microwave and Mechanical Properties of Carbon Fiber-Polypropylene and Carbon Black-Polypropylene Composites", *Mater. Res. Bull.*, 31(n.10), (1996) 1195-1206.
- 100 - Nielsen, L. E.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, vol 1 e 2 (1974) 554p.
- 101 - Pukánszky, B.; "Polypropylene Blends and Composites" em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CD-ROM CRC Press, 1996.

102 - Louitcheva, M. K.; Proietto, M.; Jilov, N. e La Mantia, F. P.; "Recycling of High Density Polyethylene Containers", *Polym. Deg. Stab.*, 57 (1997) 77-81.

103 - Reto, M. A. S.; "Polietilenos Expandem Enquanto Demanda Retrai", *Plástico Moderno*, novembro (1998) 26-40.

104 - Steward, E. L. e Bradley, M.; "The Influence of Extrusion Parameters on the Degradation of Polypropylene", *J. Plastic Film & Sheeting*, outubro (1991) 355-374.

105 - Marrone, M. e La Mantia, F. P.; "Monopolymers Blends of Virgin and Recycled Polypropylene", *Polymer Recycling*, 2(n.1), (1996) 9-15.