

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANDRÉ LUIZ TEIXEIRA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO EXPANDIDO NA MOLDAGEM
POR INJEÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE**

Sorocaba
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANDRÉ LUIZ TEIXEIRA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO EXPANDIDO NA MOLDAGEM
POR INJEÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba
2017

TEIXEIRA, ANDRE LUIZ

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO EXPANDIDO NA
MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE / ANDRE LUIZ TEIXEIRA. -
- 2017.

69 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: PROFA. DRA. JANE MARIA FAULSTICH DE PAIVA

Banca examinadora: PROF. DR. WALTER RUGGERI WALDMAN,
PROF. DR. SANDRO DONNINI MANCINI

Bibliografia

1. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO POLIURETANO. 2.
COMPÓSITO DE POLIURETANO EM MATRIZ DE POLIETILENO.
I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRÉ LUIZ TEIXEIRA

“UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO EXPANDIDO NA
MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE”.

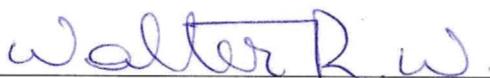
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 03 de abril de 2017.

Orientador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Sandro Donnini Mancini
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



DEDICATÓRIA

*Primeiramente à Deus. Também aos meus pais, Elisabeth e Vinícius,
que me deram a base e as oportunidades para chegar até aqui.*

*E à Isabela, minha esposa, pelos incentivos
e sustentação no decorrer da jornada*

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pela oportunidade.

À 3M do Brasil por toda colaboração durante a elaboração da dissertação.

À Profa. Jane, pelas orientações, correções e direcionamento.

RESUMO

TEIXEIRA, André Luiz. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIURETANO EXPANDIDO NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE. 2017. 69 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

Há alguns anos, os materiais poliméricos estão cada vez mais presentes nas indústrias, comércios, residências, enfim, no cotidiano de países do mundo inteiro. O poliuretano (PU), por exemplo, é o sexto tipo mais comum de polímero sintetizado mundialmente, gerando também uma quantidade considerável de resíduo, após o processamento industrial, uso ou fim de vida útil. Neste contexto, este trabalho aborda o reprocessamento, através da reciclagem mecânica e injeção, de poliuretano (PU) descartado industrialmente com a intenção de validar o reaproveitamento desse resíduo, diminuindo seu envio para aterros. Para isto, foram realizadas misturas físicas de resíduos de PU com o polietileno de alta densidade (PEAD), um polímero commodity, em forma de grânulos (pellets). O PU foi obtido de descartes primários do processo de fabricação de protetores auditivos e o PEAD foi comprado regularmente no mercado nacional. O PU de descarte estava no formato de uma manta polimérica que foi submetida à moagem e micronização. Posteriormente, as misturas foram realizadas manualmente e colocadas em injetora de porte industrial, o que permitiu a obtenção de corpos de prova nas proporções de 2%, 5% e 7% em massa de PU moído em relação ao polietileno de alta densidade (PEAD). Os corpos de prova injetados foram, então, submetidos aos ensaios de flexão, de tração e de impacto. Os resultados obtidos foram comparados aos das propriedades de corpos de prova 100% virgem (sem presença do PU) e com a literatura. As amostras indicaram que a adição do PU ocasionou decréscimo na propriedade de resistência ao impacto, mas manteve as propriedades testadas em flexão e tração, apresentando inclusive aumento na deformação máxima quando o PU foi adicionado. Quanto às propriedades térmicas, os materiais obtidos mantiveram os valores das temperaturas de fusão e de cristalização analisadas por DSC (Differential Scanning Calorimetry), bem como os valores de módulos de armazenamento e de perda analisados por DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). De acordo com as análises realizadas por Termogravimetria (TG), foi observado decréscimo da temperatura de pico de perda de massa, quanto maior a presença de poliuretano. No entanto, considerando todas as propriedades mecânicas e térmicas analisadas, o trabalho indicou que é viável, diante de certas condições de processo, o reaproveitamento desse tipo de resíduo de PU.

Palavras-chave: Reciclagem. Reaproveitamento. Poliuretano. Polietileno. Propriedades mecânicas. Moldagem por Injeção. Compósito.

ABSTRACT

For a few years now polymeric materials have been ever present around the whole globe. Polyurethane (PU) for example is the sixth most produced polymer globally, generating with that a considerable amount of scrap due to industrialization processes, usage or end of its life cycle. About this, the present dissertation proposes to reprocess industrially discarded PU through mechanical recycling and injection molding to validate reusing this waste, reducing the amount sent to landfill. In order to do that PU scrap was physically mixed with high density polyethylene (HDPE), a commodity polymer, in pellets. PU was obtained from industrial waste of an earplug production process and HPE was bought in local market. PU scrap was obtained as a polymeric blanket that was later milled and micronized. Three different mixtures were manually prepared and placed into an industrial scale injection molding machine which resulted in the production of test specimens of 2%, 5% and 7% in mass of micronized PU into a HDPE matrix. Test specimens were submitted to flexural, tension and impact testing and the results were compared to the properties of 100% virgin specimens and with literature data. The samples indicated that adding PU decreased impact resistance but kept the performance on flexural and tension strengths, even increasing maximum deformation. Regarding thermal properties, the studied material presented the same melt and crystallization temperatures results for Differential Scanning Calorimetry (DSC) as well as loss and storage modulus for Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). Thermogravimetric analysis (TGA) showed a decreased to the mass loss peak temperature when PU percentage increased. Nonetheless, considering all mechanical and thermal properties analyzed, present study shows that reusing the PU scrap is a viable option, given the appropriate process conditions.

Keywords: Recycling. Reuse. Polyurethane. Polyethylene. Mechanical properties. Injection molding. Composite.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1– Gráfico da Produção Mundial de resinas termoplásticas em 2014.....	12
FIGURA 2– Representação da reação química convencional de obtenção de um PU.	15
FIGURA 3 – Representação do polietileno (PE).....	18
FIGURA 4 - Capa de espuma de PU descartada como resíduo.	27
FIGURA 5 - Mistura de 7% de PU micronizado com PEAD.....	28
FIGURA 6 - Moldes para injeção de corpos de prova.....	29
FIGURA 7 - Fotografia de um corpo de prova submetido ao Ensaio de Tração	30
FIGURA 8 - Fotografia de alguns c.d.p. obtidos para ensaio de tração (PEAD +2%PU)	31
FIGURA 9 - Fotografia da realização de um ensaio de flexão	32
FIGURA 10 - Fotografia de alguns corpos de prova para ensaio de flexão (PEAD +2%PU)	32
FIGURA 11 - Fotografia de um c.d.p. PEAD +2%PU submetido a procedimento de entalhe	33
FIGURA 12 - Fotografia de alguns c.d.p. para ensaio de impacto Izod (100% PEAD).....	34
FIGURA 13 - Equipamento e c.d.p. submetido ao ensaio de impacto do tipo Izod	34
FIGURA 14 - Fotografia de alguns dos c.d.p. injetados para ensaios de flexão.....	37
FIGURA 15 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey para Força Máxima em Flexão	39
FIGURA 16 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência à Flexão	40
FIGURA 17 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Deformação Máxima em Flexão.....	41
FIGURA 18 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Módulo de Elasticidade em Flexão	42
FIGURA 19 - Fotografia de c.d.p. após realização de ensaio de flexão.....	43
FIGURA 20 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência ao Impacto	45
FIGURA 21 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Energia de Ruptura, Impacto Izod....	46
FIGURA 22 - Fotografia de c.d.p. após realização de Ensaio de Impacto	47
FIGURA 23 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Força Máxima de Tração	48
FIGURA 24 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência à Tração	50
FIGURA 25 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Deformação Máxima em Tração	51
FIGURA 26 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Módulo de Elasticidade Tração.....	52
FIGURA 27 - C.d.p. após realização de Ensaio de Tração	53
FIGURA 28 - Imagens MEV para PEAD+2%PU, PEAD+5%PU e PEAD+7%PU	54
FIGURA 29 - Imagens de MEV do PEAD+2%PU, PEAD+5%PU e PEAD+7%PU	55
FIGURA 30 - Imagens de MEV dos c.d.p. ensaiados em tração.....	56
FIGURA 31 - Curvas das misturas de 2%, 5% e 7% PU obtida por DSC.....	57
FIGURA 32 - Curvas DMA para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU).....	60
FIGURA 33 - Curvas TGA para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU)	62
FIGURA 34 - Curvas DTG para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU)	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resultados dos Ensaios de Flexão (ASTM D790).....	38
TABELA 2 - Resultados para Análise de Variância (ANOVA) para Ensaio de Flexão	38
TABELA 3 - Resultados para Ensaio de Impacto (ASTM D256) do tipo Izod	43
TABELA 4 - Regras da Norma ASTM D256 para definição do Tipo de Quebra (Impacto)	44
TABELA 5 - Resultados para Análise de Variância (ANOVA) para Ensaio de Impacto.....	44
TABELA 6 - Resultados dos Ensaios de Tração (ASTM D638)	47
TABELA 7 - Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para os Ensaios de Tração	48
TABELA 8 - Resultados de Módulo de Armazenamento para ensaios de DMTA.....	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
12	
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 POLIURETANO.....	15
2.1.1 <i>Espumas Flexíveis de Poliuretano</i>	16
2.2 POLIETILENO	18
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	20
2.4 RECICLAGEM DE POLIURETANO	21
2.4.1 <i>Recuperação Energética</i>	22
2.4.2 <i>Processamento Químico</i>	22
2.4.3 <i>Processamento Termoquímico</i>	23
2.4.4 <i>Reciclagem Mecânica</i>	24
3 METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 FABRICAÇÃO DA ESPUMA DE POLIURETANO (PU)	27
3.2 MICRONIZAÇÃO DA ESPUMA DE POLIURETANO (PU).....	27
3.3 MISTURA DO POLIURETANO COM O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	28
3.4 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	29
3.5 ENSAIOS MECÂNICOS.....	30
3.5.1 <i>Ensaio de Tração</i>	30
3.5.2 <i>Ensaio de Flexão</i>	31
3.5.3 <i>Ensaio de Impacto</i>	33
3.6 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV).....	34
3.7 ANÁLISES TÉRMICAS.....	35
3.7.1 <i>Análises Térmicas Dinâmico -Mecânica (DMTA)</i>	35
3.7.2 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	35
3.7.3 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	36
3.7.4 <i>Análise Estatística dos Resultados Obtidos</i>	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA.....	37
4.2 ENSAIOS DE FLEXÃO	37
4.3 ENSAIOS DE IMPACTO.....	43
4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	47
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)	53
4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	57
4.7 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	58
4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	61
5 ESTUDO DE CUSTO	63
6 CONCLUSÕES	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos estão cada vez mais presentes no cotidiano da sociedade atual. Torna-se mais e mais comum encontrá-los, principalmente pelas facilidades e benefícios que costumam trazer nas mais diversas aplicações, desde a indústria automobilística até a medicina. Em 2014, no mundo, foram produzidos 311 milhões de toneladas de materiais plásticos (incluindo termoplásticos, poliuretanos, termofixos, adesivos, vernizes e selantes), um aumento de 4% em relação ao ano anterior. (PLASTICSEUROPE, 2015)

Analisando a produção apenas de termoplásticos e poliuretanos (260 milhões de toneladas mundiais em 2014), 5% é originada na América Latina, número este que está estável desde 2006, contrastando com o aumento da produção na China de 21% em 2006 para 26% em 2014. Isso aponta para um crescimento mundial na produção de materiais termoplásticos e poliuretanos, sendo que o continente latino-americano segue mantendo sua representatividade. Na figura 1 é possível observar que o Brasil tem importante participação nos números da América Latina, sendo um dos principais produtores de termoplásticos e poliuretanos no mundo em 2014 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO, 2015; PLASTICSEUROPE, 2015).

FIGURA 1– Gráfico da Produção Mundial de resinas termoplásticas em 2014



Fonte: (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO, 2015)

Com a crescente produção e consumo de termoplásticos e de poliuretanos notam-se também pressões econômicas por redução dos custos nas indústrias e pressões ambientais pelo reuso, reciclagem ou reaproveitamento de materiais plásticos cada vez mais intensas.

Apesar de desde 1998 vigorar uma lei federal brasileira que pune com reclusão de um a cinco anos todo aquele que causar poluição “por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos” (BRASIL, 2017) o governo ainda encontrava muitos municípios, instituições e cidadãos que não obedeciam às determinações vigentes. Assim, desde 2010 instituiu-se a Lei nº 12.305/10 que define a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que

Prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado) e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado). (BRASIL, 2017)

Os resíduos tratados no presente trabalho são de poliuretano proveniente de um processo fabril em uma empresa multinacional do setor químico. Tais resíduos são classificados como industriais, de acordo com as determinações contidas na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 313 de 2012, que classifica que resíduo industrial “é todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semissólido, gasoso - quando contido - ou líquido, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.(...)” (BRASIL, 2002).

Os resíduos industriais podem ser divididos também em: classe I, classificados como resíduos perigosos; classe II-A, classificados como não perigosos e não-inertes; e finalmente classe II-B, classificados como não perigosos e inertes.

No processo fabril estudado são gerados em média 08 toneladas de resíduo de espuma de poliuretano (PU) por mês. A empresa não encontra hoje maneiras viáveis de aproveitar esse excesso de material e, por isso, ele é enviado para aterros classe II-B, seguindo a classificação do CONAMA mencionada anteriormente. Dessa forma, geram-se anualmente quase 100 toneladas de material que são descartados no ambiente.

Diante desse cenário e visando contribuir tanto com a indústria ao oferecer uma opção de reaproveitamento de resíduo quanto com o meio ambiente e, conseqüentemente, com o governo, evitando o descarte de materiais, o presente trabalho teve enfoque na utilização dos já mencionados resíduos de poliuretano (PU) provenientes de processo

industrial de injeção, usando-os como componentes de uma mistura física com o polietileno de alta densidade (PEAD), para a moldagem de compósitos.

Diante da definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) que diz que um compósito polimérico é um material composto de duas ou mais fases, sendo uma delas é a matriz polimérica e outra o reforço, definiu-se que o material gerado da mistura física do PU com o PEAD será considerado como compósito polimérico (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2014).

Foi possível, assim, obter corpos de prova desse compósito em diferentes percentuais de presença do poliuretano, e estes foram submetidos a diversos testes, a fim de demonstrar o desempenho e compará-los com o PEAD virgem e com outros estudos acadêmicos encontrados na fundamentação teórica.

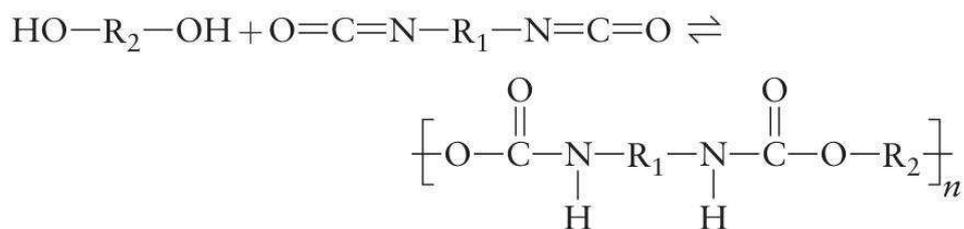
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIURETANO

O poliuretano (PU), classificado entre os plásticos sintetizados, é o sexto tipo mais comum de polímero usado mundialmente, representando entre 6 e 7% de todo material plástico manufaturado. Desde sua descoberta pelo Dr. Otto Bayer em 1937 até os anos 1990 sua produção cresceu lentamente, mas há alguns anos, principalmente devido aos avanços tecnológicos que levaram a novas formulações, sua produção tem apresentado crescimentos de 4,3% por ano (CREGUT et al., 2013). Na China, produtos feitos de poliuretano representavam 1 milhão de toneladas em 2000, número este que aumentou para 7,5 milhões de toneladas em 2011. Isso mostra a crescente importância deste polímero no mercado mundial. (YANG et al., 2012)

O PU é obtido a partir da reação de um poliálcool (poliól) ou um poliéster, nos dois casos álcoois contendo diversos grupos hidroxila, com um poliisocianato, que possui o grupo funcional nitrogênio, carbono e oxigênio, conforme mostra a figura 2 a seguir. Os poliisocianatos atuam como blocos construtivos da estrutura química do PU, tendo papel importante na formação desses polímeros, uma vez que servem como precursores para as ligações uretânicas ao reagir com os grupos hidroxilas dos polióis (CREGUT et al., 2013).

FIGURA 2– Representação da reação química convencional de obtenção de um PU.



Fonte: (MILLS, 2007)

Além da presença dos poliisocianatos e dos polióis ou poliésteres, é comum encontrar outros compostos químicos como catalisadores, agentes de expansão, agentes de reticulação, agentes de extensão de cadeia, surfactantes e aditivos na síntese dos poliuretanos, com o objetivo de conferir propriedades distintas a este polímero. (DE ORY; ROMERO; CANTERO, 2004; SOARES, 2012)

Em termos de aplicações, os poliuretanos encontram uma vasta gama, seja nas áreas médica, automotiva ou industrial. Uma vez que a química dos isocianatos, polióis e poliésteres permitem diferentes combinações, diversos materiais que podem ser sintetizados com estes componentes acabam sendo definidos como “poliuretanos” (ZEVENHOVEN, 2004). Assim, esse polímero pode ser encontrado em vários produtos como móveis, vernizes, adesivos, materiais para construção, fibras, tintas, elastômeros, eletrodomésticos e outros. É reconhecido por ser um material durável, resistente à degradação por água, óleo e solventes o que o torna inclusive uma opção à substituição de outros tipos de plásticos e, quando usados em vernizes, conferem excelente adesão a diversas substâncias. (HOWARD, 2012)

No entanto, as espumas de poliuretanos, sejam elas rígidas ou flexíveis, representam o maior mercado entre as possíveis aplicações para o polímero (ZEVENHOVEN, 2004). Esse fato é consequência de desenvolvimentos tecnológicos e de iniciativas governamentais que proibiram alguns compostos orgânicos na fabricação de espumas, o que terminou por gerar grande aumento nesse setor. Além disso, espumas de poliuretanos são de custo relativamente baixo e podem ser facilmente usadas nos lugares de materiais tradicionais de origem natural como madeira, cascalho e alguns metais. (CREGUT et al., 2013)

2.1.1 Espumas Flexíveis de Poliuretano

Espumas sólidas são consideradas um tipo de dispersão coloidal. Trata-se de um sistema coloidal onde a fase contínua é um material sólido e a fase dispersa é um gás. As espumas de PU são assim denominadas por se encaixarem nessa classificação. (GRISWOLD, 1972)

A produção de espumas de PU envolve um processo relativamente simples, uma vez que é possível de se realizar apenas adicionando água à reação química do PU (Figura 2). Isso resulta em uma grande quantidade de ligações ureias na cadeia do polímero e na liberação de CO₂. Resumidamente, a água atua como um agente de expansão da espuma de poliuretano. No entanto, dependendo da aplicação, a água e o CO₂ não necessariamente conferem as características ideais à espuma final, e por essa razão há registros de outros gases usados como agentes de expansão (ZEVENHOVEN, 2004).

É importante lembrar também que apenas esses três componentes não são suficientes para obter espumas com características ideais para aplicações técnicas, como mostram alguns estudos. Por isso também é comum, principalmente, em produções industriais, a presença de catalisadores, que promovem uma boa reticulação da matriz polimérica, e surfactantes, que

permitem estabilização e homogeneização das bolhas de ar na massa polimérica. (SOARES, 2012)

Os principais tipos de isocianatos encontrados no mercado para fabricação de poliuretano são o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI). Cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos na fabricação de poliuretano são derivados desses dois componentes (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009). A seleção do isocianato depende das características finais desejadas no PU e baseiam-se em diferentes fatores, tais como funcionalidade da molécula, massa molar e reatividade (SOARES, 2012; VILAR, 2002). Os dois isocianatos são amplamente encontrados na síntese de espumas flexíveis atualmente no mercado.

Quanto aos polióis, apesar de existir uma grande variedade de compostos disponíveis para a síntese de poliuretano, para espumas flexíveis normalmente são polióis poliéteres derivados do poli (óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli (óxidos de propileno/etileno) glicóis, conhecidos como PPG's. Esses materiais conferem propriedades hidrofílicas à espuma de PU dependendo da quantidade de óxido de etileno presente em sua formulação. Outro ponto comum é que os polióis são de massas molares entre 3000 e 4000 e média reatividade, o que confere maior solubilidade na água, que é normalmente usada com agente de expansão da espuma, como já comentado (SOARES, 2012). Também é comum realizar uma reação química prévia do polioliol, normalmente, com excesso de isocianato formando um pré-polímero com terminação $-N=C=O$. (VILAR, 2002)

Além dos polióis e dos isocianatos são usados catalisadores para o controle das reações de síntese das espumas de PU e assim estabelecer um balanço apropriado entre a extensão da cadeia e a reação de formação da espuma. Os catalisadores mais comuns são a base de estanho como, por exemplo, o dioctoato de estanho. Esses catalisadores atuam na reação de polimerização, aumentando a interação do isocianato com os polióis. (SOARES, 2012)

É preciso também que o surfactante atue na reação para controlar o processo de formação da espuma. São os surfactantes que diminuem a tensão superficial permitindo a introdução do ar na mistura, responsável pela formação dos núcleos de células da espuma. Quanto maior a presença de surfactante, as células de ar são menores, mas surgem em maior quantidade. (SOARES, 2012; VILAR, 2002)

Justamente para que ocorra a formação das células nas espumas de poliuretano é necessário que exista um agente de expansão. Os mais usados são hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs), dióxido de carbono líquido (CO_2), acetona e a água,

que ao reagir com o isocianato libera CO_2 . No início da reação, quando ainda há grande geração de calor, os gases mencionados anteriormente escapam do sistema, mas após o poliuretano atingir determinada viscosidade, eles passam a ficar “aprisionados” na mistura reagente, formando as bolhas ou cavidades. (SOARES, 2012)

2.2 POLIETILENO

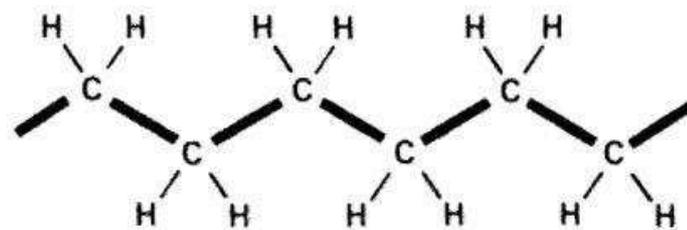
O polietileno é um dos polímeros mais utilizados atualmente no mundo. De acordo com um estudo econômico, a União Europeia, por exemplo, produziu 45,9 milhões de toneladas de plásticos em 2012, das quais o polietileno representou 29,5%, ocupando o primeiro lugar (ALZERRECA et al., 2015).

O termo polietileno faz referência normalmente às resinas de polietileno, que são em geral homopolímeros derivados do etileno. A maioria das resinas de polietileno são compostas por plásticos semicristalinos; a estrutura semicristalina depende do nível de ramificação das macromoléculas de polietileno (KISSIN, 2013).

O polietileno (PE) classifica-se na família das poliolefinas, assim como o polipropileno (PP), o que significa que são hidrocarbonetos, ou seja, sua composição contém apenas moléculas de hidrogênio (H) e carbono (C). É possível substituir o hidrogênio ao produzir polietileno, para obter polímeros com propriedades diferentes das poliolefinas. O monômero utilizado na reação de polimerização que resulta no polietileno é o gás eteno, denominado comumente de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) (RILEY, 2012).

Na figura 3 é possível observar uma representação do PE, que é sintetizado a partir da quebra das ligações dupla do etileno (monômero original), para depois conectar os átomos de carbono uns aos outros, em grandes cadeias.

FIGURA 3 – Representação do polietileno (PE)



Fonte: (COGSWELL, 2003)

Porém, a nomenclatura polietileno (PE) se tornou muito genérica, uma vez que, baseado na estrutura molecular e na densidade do PE gerado existe uma série de diferentes nomes atribuídos aos polímeros de polietileno, tais como polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Além disso, também é possível encontrar no mercado uma grande variedade de copolímeros provenientes do PE. (GHOSH, 2015)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é normalmente produzido por polimerização de adição. Esse polímero é gerado através do que se chama de polimerização coordenada, com o uso de um catalisador, normalmente o Ziegler-Nata (NT) (RILEY, 2012).

O tamanho de uma macromolécula típica de polietileno de alta densidade (PEAD) com massa molar de 200.000 é próximo de 1.800 nanômetros. Quando este polímero se cristaliza, essas moléculas dobram-se sobre elas mesmas diversas vezes, formando estruturas lamelares, que acabam por gerar regiões amorfas. Há variações na formação dessas lamelas, dependendo da velocidade com que o PEAD é cristalizado (KISSIN, 2013). A polimerização normalmente ocorre na presença de uma pequena quantidade de hexeno (C_6H_{12} , com uma ligação dupla), que é adicionado para reduzir a ramificação das moléculas geradas e controlar a cristalinidade do produto final (RILEY, 2012).

As macromoléculas do PEAD são, dessa forma, praticamente sem ramificações, lineares e apresentam uma densidade alta quando comparadas aos demais polietilenos. A cristalinidade do PEAD pode atingir níveis 80% maiores do que o polietileno de baixa densidade (PEBD), o que resulta em resistência à tração e dureza muito maiores. Seu ponto de fusão é aproximadamente 130°C. O PEAD também apresenta alta barreira à umidade e é geralmente usado para produzir tampas, garrafas e sacolas plásticas (GHOSH, 2015).

Por ser o tipo de plástico mais utilizado no planeta, as poliolefinas constituem um percentual significativo do que é descartado como lixo doméstico. Cerca de 40% de todos os produtos derivados de poliolefinas são considerados como de curto ciclo de vida e, aproximadamente, 38% desses produtos terminam descartados em aterros (ALZERRECA et al., 2015).

Apesar dos plásticos gerados a partir das poliolefinas poderem ser reciclados mecanicamente, regenerados ou incinerados, eles não se decompõem facilmente sob condições naturais, o que gera preocupações ambientais. Por esse motivo, muitos produtores de plástico têm buscado reciclar seus descartes, como forma de tratar o problema. O material descartado para realização do início de produção, perdido em paradas de máquina e segregado por problemas gerais de qualidade é recolhido e pode ser utilizado para reciclagem interna ou

transferido para especialistas em reciclagem de plásticos para reprocessamento, que faz com que ele volte a se tornar *pellets* utilizáveis na produção (ALZERRECA et al., 2015).

Esses materiais descartados na produção de plásticos, apesar de “lixo” para o processo, apresentam ainda alta qualidade. Por isso torna-se ambientalmente e economicamente viável granulá-los e reprocessá-los, já que se reduz tanto o resíduo produtivo quanto a utilização de matéria-prima virgem. (OBLAK et al., 2016).

No entanto, o resíduo produtivo reaproveitado pode fazer com que o material seja exposto a um número excessivo de reprocessamentos, que pode afetar sua processabilidade e a qualidade do produto final. As propriedades dos polímeros que usam material reciclado mecanicamente não se mantêm exatamente as mesmas devido à degradação pelo calor, carga mecânica e oxidação durante o reprocessamento (OBLAK et al., 2016).

Ainda assim, é possível encontrar muitos estudos na literatura que mostram a capacidade de reaproveitamento dos resíduos plásticos das mais diferentes formas, tais como: PEAD usado na aglomeração de madeira (SOMMERHUBER; WELLING; KRAUSE, 2015), PEBD misturado a amido de milho (PEDROSO; ROSA, 2005), estudo sobre o reprocessamento do PEAD até 100 vezes (OBLAK et al., 2016), reciclagem de PEAD para o uso em combustível (KUMAR; PANDA; SINGH, 2011), reaproveitamento de PEAD em sistema de esgoto (ALZERRECA et al., 2015), entre outros.

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O compósito é um material multicomponente composto de múltiplos domínios de fases diferentes, não gasosas, nas quais ao menos um desses domínios seja uma fase contínua. Quando um desses componentes trata-se de um polímero, pode-se afirmar ser um compósito polimérico (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2014).

Além disso, é possível encontrar na literatura critérios mais específicos para a definição de compósitos que sugerem algumas regras tais como: cada um dos componentes deve ter uma fração mínima de 5% na composição; as propriedades das diferentes fases devem ser notavelmente distintas; e, finalmente, a obtenção do compósito precisa ser resultado de uma mistura ou uma combinação de componentes sólidos. (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999)

Os compósitos são, dessa forma, constituídos por duas partes: uma matricial, de natureza normalmente termoplástica ou termorrígida, e outra estrutural, que confere propriedades específicas ao material. A escolha da parte estrutural, ou do denominado reforço,

é complexa, pois há vários fatores de influência tais como forma, tamanho, tipo, podendo ser necessário o uso de mais de um material para se atingir as características desejadas. (OLIVEIRA, 2007)

Assim, compósitos são utilizados como solução para atingir maior desempenho desde as civilizações mais antigas, seja para obter menor massa, menor densidade, mais resistência ou redução de custos. Nos últimos anos, no entanto, houve um rápido crescimento na produção de compósitos sintéticos, incorporando fibras sintéticas e naturais a diversos tipos de polímeros. (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999)

Foi possível encontrar na literatura alguns exemplos da obtenção de compósitos utilizando espumas PU. Há registro do uso da espuma de PU como matriz, adicionando-se fibras vegetais de sisal (OTTO et al., 2016), da adição de poliuretano à compósitos laminados para obtenção de peças mais leves para a indústria automobilística (ZAIN; ROSLIN; AHMAD, 2016) e até mesmo casos de sucesso de aplicação de espumas de PU para desenvolver uma nova classe de nanocompósitos de grafeno, com melhores propriedades térmicas, mecânicas e conferindo propriedade de “memória de forma”. (ZHANG et al., 2016)

2.4 RECICLAGEM DE POLIURETANO

A disposição final dos resíduos gerados pela produção de PU é uma dificuldade há algum tempo. Aproximadamente 90% de todo o resíduo de PU encontrado nas suas diversas cadeias produtivas ainda é enviado para aterro. Apenas 10% é incinerado, reciclado ou recuperado (ZEVENHOVEN, 2004). Além disso, há estudos que evidenciam que a quantidade de descartes de PU deve aumentar (YANG et al., 2012; ZEVENHOVEN, 2004).

A principal fonte do lixo de PU provém de resíduos de processo ou de produtos finais descartados, em especial na produção de espumas de poliuretano que normalmente gera muita perda de material (CREGUT et al., 2013). Os altos custos para enviar à aterros e a diminuição dos espaços disponíveis para tanto, vem forçando o mercado a considerar outras opções para o descarte adequado de PU (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007). Assim, o resíduo de espuma de PU, dentre os diversos gerados pelas mais diferentes aplicações desse polímero, é um dos que apresenta mais problemas ao ser gerado, uma vez que sua densidade é muito baixa, ou seja, pouca massa ocupa grande volume (YANG et al., 2012). Isso denota grande pressão pela necessidade de reciclagem do resíduo de espuma de PU, já que sua demanda de ocupação de área é muito grande.

Há diferentes destinos propostos para o tratamento do resíduo de espuma de PU. De uma forma geral eles podem ser divididos em quatro grandes grupos: recuperação energética, processamento químico, processamento termoquímico e reciclagem mecânica (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

2.4.1 Recuperação Energética

Uma vez que a incineração do poliuretano representa uma redução de aproximadamente 99% no seu volume, é comum que esse seja o método adotado para disposição do resíduo gerado no ciclo de vida dos produtos de espuma de PU. Há uma série de técnicas diferentes utilizadas para essa incineração, tais como combustão em leito fluidizado, combustão em forno rotativo, incineração em dois estágios e degradação térmica (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007). O objetivo destes processos, no entanto, é sempre gerar energia térmica para reaproveitamento em outros processos. Algumas dificuldades encontradas nessa opção de descarte são a geração de gases nocivos à atmosfera e perigo à saúde da população; por outro lado, o custo relativamente baixo e uma tecnologia já conhecida no mercado são os pontos fortes dessa opção de descarte (YANG et al., 2012).

Vale notar que é comum encontrar a presença de aditivos retardantes de chama na composição de espumas de PU, o que complica o processo de incineração (ZEVENHOVEN, 2004). Mesmo assim, essa alternativa vem sendo considerada como uma solução para recuperação da energia inerente ao PU e, conseqüente, redução do uso de combustíveis fósseis para geração de energia. Tanto nos Estados Unidos como na Europa há estudos mostrando que a incineração de espumas de PU, quando devidamente controlada, é uma alternativa adequada para disposição dos resíduos (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

2.4.2 Processamento Químico

Já que a polimerização do PU é reversível, uma alternativa de disposição dos resíduos é seu processamento químico. É possível obter monômeros de polioli e isocianato dada às necessárias condições de reagentes químicos, catalisadores e aquecimento (YANG et al., 2012). Há diferentes métodos que podem ser aplicados aos resíduos de PU para seu reaproveitamento químico, tais como hidrólise, glicólise, alcoólise, hidroglicólise e aminólise (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Existe um estudo que mostra, desde 1970 nos Estados Unidos, o uso do método de hidrólise para a recuperação de espuma de PU proveniente de rejeitos de carros e que foram capazes de produzir um polioli reciclado que conferiu boas propriedades quando misturado 5% à materiais virgens na produção de novos assentos para automóveis. Por outro lado, esse método sofre com altos custos e falta de mercado para a espuma final gerada com a recuperação química (ZEVENHOVEN, 2004).

Já em relação à glicólise e alcoólise, são os métodos mais utilizados globalmente desde os anos 1980, quando foram descobertos. Basicamente o processo consiste em aquecer resíduos de PU pré-moídos em glicóis de alta temperatura de ebulição na presença de catalisadores. Há estudos mostrando que os polióis gerados nesses processamentos podem ser utilizados na produção de novas espumas de PU (ZEVENHOVEN, 2004).

Os métodos de hidroglicólise e aminólise são mais difíceis de serem encontrados, mas o primeiro consiste em adicionar água ao processo de glicólise. O produto final da hidroglicólise é considerado mais nobre que o da glicólise comum, uma das razões pelas quais esse processamento é maior custoso que o primeiro. Isso se dá pelo fato de que é possível ser aplicada à resíduos de poliuretano que estejam com grande contaminação. Neste caso, é possível utilizar o polioli recuperado em misturas de até 50% com o polioli virgem em formulações de espuma de PU. Já a aminólise consegue converter o resíduo em um novo polioli para espuma flexível que pode substituir diretamente o polioli virgem na obtenção de espumas (ZEVENHOVEN, 2004).

Vale lembrar que o processamento químico, apesar de ser uma boa alternativa para reciclar resíduos industriais gerados durante processos produtivos, não é apropriado para tratar resíduos finais de PU devido à diversidade de composição destes. (CREGUT et al., 2013).

2.4.3 Processamento Termoquímico

Outra forma de reaproveitamento dos resíduos de PU encontrada na literatura é o processamento termoquímico, que se divide basicamente em três tipos: pirólise, gaseificação e hidrogenação. Esses processos são focados em geração de novos produtos a partir de cadeias de diversos tipos de resíduos e o PU é um dos materiais que podem ser reaproveitados. Assim, é usual que esses processamentos partam de uma mistura inicial de resíduos plásticos (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

O processo de pirólise exige a granulação das matérias-primas selecionadas antes de ocorrer. Há estudos mostrando a aplicação desse processamento termoquímico com espumas de PU provenientes de estofados de automóveis, com resultados satisfatórios na obtenção de diferentes gases para uso combustível. Também há fontes de estudos indicando trabalhos com adesivos de poliuretano e poliuretano injetado que obtiveram bons resultados com o processo de pirólise (ZEVENHOVEN, 2004).

Já o processo de gaseificação é exotérmico e, além do calor, produz cinzas e um gás altamente combustível como produto final. Um estudo indicou que o resíduo de PU proveniente de geladeiras pode ser usado na gaseificação, com a vantagem de que o gás cloro gerado da combustão do CFC reage com a amônia proveniente do nitrogênio da estrutura do poliuretano, formando cloreto de amônia (ZEVENHOVEN, 2004; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007). Além disto, os gases CO gerados nesse processo podem ser usados para produzir novos isocianatos para a fabricação de poliuretano e o hidrogênio pode ser usado na produção de matérias-primas tais como formaldeídos ou poliéteres (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Finalmente, o processo de hidrogenação pode ser considerado como uma combinação entre os dois anteriores, pirólise e gaseificação: o efeito do calor e da alta pressão do hidrogênio gera produtos gasosos e líquidos. Assim como na pirólise, é possível produzir gases puros e óleos, mas na hidrogenação há mais opções. Esses gases podem ser utilizados tanto como combustíveis quanto como matéria-prima para a produção do poliuretano, tal como na gaseificação (ZEVENHOVEN, 2004).

2.4.4 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica de PU é uma alternativa que pode ser utilizada no setor industrial. Ela consiste basicamente em reaproveitar o resíduo de PU, dispensando tratamento químico (YANG et al., 2012). Essa tecnologia abre uma rota econômica, efetiva e cada vez mais explorada para reciclagem de espumas de PU e seus compósitos. Para a realização da reciclagem mecânica, primeiramente é necessário reduzir o tamanho da partícula do resíduo de PU, transformando-o em floco, pó ou *pellet* (ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Há alguns estudos que mencionam que uma das maneiras para se reciclar espumas de PU é moendo-as e, depois, tentar reincorporá-las em uma nova formulação. Esse processo, geralmente, não altera a qualidade da espuma e o uso de material reciclado pode chegar até 30% em massa (CREGUT et al., 2013). Normalmente, o PU moído é adicionado ao polioli ou

poliéster líquido que será usado como reagente na produção de novas espumas. Um dos maiores desafios desse método de reaproveitamento é conseguir moer o resíduo de PU a um tamanho pequeno o suficiente, o que encarece o processo (ZEVENHOVEN, 2004).

Pode-se aproveitar o resíduo de PU em processo de mistura com adesivo em alta pressão. Primeiro o resíduo da espuma é moído em flocos ou micronizado, para depois ser misturado a um adesivo. Na presença de vapor de água a temperaturas entre 100 e 200°C submetidos a pressões de 30 a 200 bar, esse adesivo diminui a viscosidade e a mistura é comprimida a uma certa forma, permitindo criar uma nova espuma e, conseqüentemente, um novo produto (YANG et al., 2012). Esse processo pode ser aplicado para fabricação de tapetes, carpetes e partes de automóveis que exigem isolamento térmico (ZEVENHOVEN, 2004).

Outra forma de reaproveitar os resíduos de PU é através do processo de moldagem por compressão. Esse tipo de processamento é usado com resíduos de PU proveniente de processo de injeção. Propõem-se, nos estudos, que se submeta os resíduos de PU à compressão com temperatura e pressão (180° e 350 bar), o bastante para gerar cisalhamento, e o suficiente para movimentar as partículas sem necessidade de um terceiro material para promover a mistura (HULME; GOODHEAD, 2003; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Outras formas que têm sido exploradas na reciclagem de PU são: obtenção de espuma de PU biodegradável (CREGUT et al., 2013); e uso de PU como carga em cimento e argamassa (GADEA et al., 2010; JUNCO et al., 2012)

Finalmente, já foram conduzidos estudos reaproveitando resíduos de PU em processos de extrusão e injeção plástica. A proposta é que a movimentação da rosca realize uma mistura no material que modifique a cadeia molecular e o poliuretano possa assim ser usado em aplicações que requerem considerável resistência mecânica (YANG et al., 2012). Há também estudos que sugerem que o processo de injeção permite reciclagem de poliuretanos com moderada quantidade de ligações *crosslink* com materiais termoplásticos, formando peças plásticas (ZEVENHOVEN, 2004), similar ao proposto no presente trabalho.

Por outro lado, há pouco material evidenciando as propriedades que podem ser obtidas ao misturar material reciclado de PU em processos de injeção, o que pode abrir grande leque de oportunidades para o reaproveitamento deste tipo de resíduo polimérico. O processo de utilização de resíduos de PU através da injeção plástica parece apresentar uma alternativa viável ao reaproveitamento do material, inclusive, industrialmente.

No caso deste trabalho, tendo em vista a grande quantidade descartada somente por uma indústria (aproximadamente 100 toneladas por ano) é também importante que a alternativa apresentada seja capaz de consumir todo esse resíduo e por essa razão a injeção plástica, processo bastante comum em diversas empresas que processam polímeros, surge como opção interessante.

3 METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DA ESPUMA DE POLIURETANO (PU)

Para confecção dos corpos de prova que foram submetidos aos testes ou ensaios, obteve-se o resíduo de PU de um processo fabril de protetores auriculares de espuma, em indústria localizada no interior do estado de São Paulo. O poliuretano gerado nesse processo provém da mistura de dois diferentes tipos de polióis (álcoois com grupos hidroxilas) com tolueno diisocianato (TDI), mais água como agente de expansão e catalisador. Esses componentes misturados geram a espuma de PU que é vertida sobre moldes, que passam por um forno para “cura” da espuma. Após essa etapa, é realizado um corte no excesso de espuma do molde, fase esta que gera o resíduo de PU na forma de uma capa de espuma, conforme a figura 4.

FIGURA 4 - Capa de espuma de PU descartada como resíduo.



Fonte: Autoria própria

3.2 MICRONIZAÇÃO DA ESPUMA DE POLIURETANO (PU)

Neste trabalho, para o reaproveitamento da capa de espuma, esta foi submetida, primeiramente, à um processo de micronização. Esse processo foi realizado em um moinho micronizador PALLMAN PS-K 300x500 S5/F2, obtendo um pó de espuma de PU com tamanho médio das partículas de aproximadamente 1,0 milímetro (granulometria final).

3.3 MISTURA DO POLIURETANO COM O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

A espuma de poliuretano (PU) micronizada foi então misturada com polietileno de alta densidade (PEAD). O polietileno foi obtido do mercado, e fabricado pela empresa Braskem S.A. Esse PEAD é comercializado com o nome de resina IE59U3, com foco para moldagem por injeção, com índice de fluidez de 5 g/10 min e densidade de 0,959 g/cm³. O PEAD é vendido em formato de *pellets* e a espuma micronizada de PU foi, então, misturada a estes manualmente, garantindo certa homogeneidade na mistura ao fazê-lo, como mostra a figura 5.

Foram preparadas três misturas diferentes, alterando o percentual de PU em massa (peso) misturado ao PEAD. Para saber a quantidade pesou-se em uma balança comum 5 quilogramas de PEAD. Depois, calculou-se quantos gramas seriam necessários da espuma micronizada de PU para misturas de 2%, 5% e 7% obtendo-se os valores de 100, 250 e 350 gramas. Esse material foi também pesado em balança comum separadamente e depois misturado cada um deles a 5 quilogramas do PEAD, obtendo-se três diferentes misturas para serem injetadas.

A escolha por esses percentuais de mistura do PU moído ao PEAD se deu pelo limite apresentado no processo de injeção do material, a ser explicado no próximo item. Percentuais maiores do que 7% não foram possíveis de ser injetados.

FIGURA 5 - Mistura de 7% de PU micronizado com PEAD



Fonte: Autoria própria

3.4 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Uma vez realizada as misturas mencionadas no item anterior, realizou-se a injeção plástica de corpos de prova. Essa etapa foi realizada também na indústria localizada no interior do estado de São Paulo, em injetora da marca ARBURG, modelo ALLROUNDER horizontal S hidráulica, com capacidade de injeção de 520 gramas na unidade injetora e força de fechamento de 150 kN. A injetora possui um sistema de abastecimento de *pellets* que depois passam por rosca simples que os empurram para dentro dos moldes. A mistura de espuma de PU micronizada com PEAD foi vertida no compartimento de pellets e depois processada normalmente pela injetora.

Alguns parâmetros importantes utilizados no processo de injeção dos corpos de prova foram: pressão de injeção em 800 bar e velocidade de injeção de 30 a 20 cm³/s; pressão de recalque em 700 bar e tempo de recalque de 04 segundos; contrapressão em 80 bar e velocidade de contrapressão de 15 m/min; tempo de resfriamento de 18 segundos; volume de descompressão de 12 cm³ com velocidade de 50 cm³/s; e, finalmente, temperatura do canhão de injeção em 09 zonas, iniciando em 185°C e terminando em 200°C.

Para realizar a injeção plástica foram também necessários moldes dos corpos de prova. Esses moldes foram confeccionados em aço SAE 1020 e placas de aço P20 e possuem cavidades cambiáveis que permitem a injeção de diferentes corpos de prova, conforme mostra a figura 6. Os moldes foram usinados de acordo com as dimensões recomendadas para os corpos de prova, determinados nas normas técnicas para ensaios de tração, impacto e flexão. Assim as peças obtidas já configuram corpos de prova que foram, posteriormente, submetidos aos testes mencionados.

FIGURA 6 - Moldes para injeção de corpos de prova



Fonte: Autoria própria

3.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Os corpos de prova foram então submetidos a uma série de ensaios mecânicos em laboratório, conforme a seguir.

3.5.1 Ensaio de Tração

Os corpos de prova para ensaio de tração obedeceram à norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) número D638, que normatiza os métodos de testes de tração para plásticos. Os ensaios foram realizados em laboratório do *campus* Sorocaba da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A figura 7 mostra um corpo de prova submetido ao teste no equipamento utilizado.

FIGURA 7 - Fotografia de um corpo de prova submetido ao Ensaio de Tração



Fonte: Autoria própria

Assim os corpos de prova possuíam uma espessura média de 3,1 mm e uma largura média na seção estreita de 12,6 mm e alguns podem ser observados na figura 8. Esses números foram obtidos a partir das medições individuais de 12 corpos de prova diferentes e realizadas com o auxílio de um micrômetro eletrônico da marca DIGIMESS. Uma vez obtidas as medidas, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de tração na máquina de ensaio EMIC DL30000N, usando-se uma célula de carga de 500 Kgf.

FIGURA 8 - Fotografia de alguns c.d.p. obtidos para ensaio de tração (PEAD +2%PU)



Fonte: Autoria própria

3.5.2 Ensaio de Flexão

Os corpos de prova para ensaio de flexão obedeceram à norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) número D790, que normatiza os métodos de testes de flexão para plásticos reforçados ou não e para materiais de isolamento elétrico. Os ensaios foram realizados na UFSCar/Campus Sorocaba. A figura 9 mostra um corpo de prova submetido ao ensaio no equipamento utilizado.

Assim os corpos de prova possuíam uma espessura média de 3,2 mm, um comprimento médio de 124 mm e uma largura média de 12,3 mm e alguns podem ser observados na figura 10. Esses números foram obtidos a partir das medições individuais de 12 corpos de prova diferentes e realizadas com o auxílio de um micrômetro eletrônico da marca DIGIMESS.

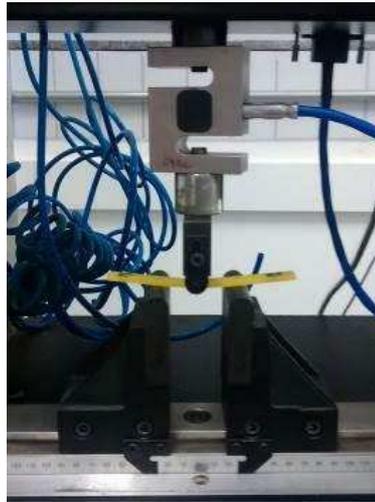
Uma vez obtidas as medidas, foi possível calcular a velocidade R (eq. 2) a ser usada no ensaio, segundo as equações (1 e 2) a seguir, da norma ASTM D790.

$$L = 16 * d \quad (1)$$

$$R = \frac{(Z * L^2)}{6 * d} \quad (2)$$

Onde, L é a distância entre os suportes na máquina de teste, R é a velocidade a ser usada no ensaio; Z é constante no valor 0,01 baseado no material utilizado e d é a espessura média dos corpos de prova. Como a espessura média foi de 3,23 mm, obteve-se um valor aproximado de L igual a 52 mm. Consequentemente, a velocidade de ensaio R utilizada para os testes de flexão foi de 1,40 mm /min. Feito isso os corpos de prova foram submetidos aos testes de flexão na máquina de ensaio EMIC DL10000.

FIGURA 9 - Fotografia da realização de um ensaio de flexão



Fonte: Autoria própria

FIGURA 10 - Fotografia de alguns corpos de prova para ensaio de flexão (PEAD +2%PU)



Fonte: Autoria própria

3.5.3 Ensaio de Impacto

Os corpos de prova para ensaio de impacto obedeceram à norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) número D256, que normatiza os métodos de testes para determinar a resistência ao impacto de pêndulo Izod para plásticos. Os ensaios foram realizados em laboratório que pertence à indústria estudada, localizada no interior do estado de São Paulo. Os corpos de prova foram injetados com espessura média de 3,2 mm, largura média de 12,7 mm e comprimento médio de 63,5 mm e depois submetidos à um entalhe lateral de 45° conforme orienta a norma mencionada. O entalhe lateral foi realizado com uma máquina da marca TINIUS OLSEN. É possível observar um corpo de prova submetido ao procedimento de entalhe na figura 11.

FIGURA 11 - Fotografia de um c.d.p. PEAD +2%PU submetido a procedimento de entalhe

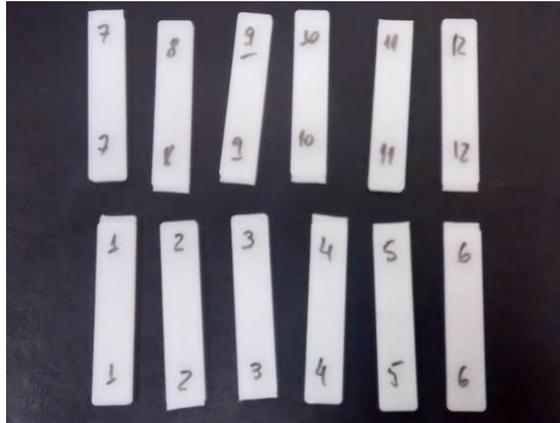


Fonte: Autoria própria

Assim os corpos de prova possuíam uma espessura média de 3,2 mm e uma distância A (largura do corpo de prova descontando o ângulo de incisão) média de 10,1 mm e alguns podem ser observados na figura 12. Esses números foram calculados a partir das medições individuais de 12 corpos de prova diferentes e realizadas com o auxílio de um micrômetro eletrônico da marca CDI, comercializada pela empresa TINIUS OLSEN.

Uma vez obtidas as medidas, os corpos de prova foram submetidos aos testes de impacto na máquina de ensaio TINIUS OLSEN MODEL IMPACT 503. A figura 13 mostra um corpo de prova sendo ensaiado no equipamento utilizado.

FIGURA 12 - Fotografia de alguns c.d.p. para ensaio de impacto Izod (100% PEAD)



Fonte: Autoria própria

FIGURA 13 - Equipamento e c.d.p. submetido ao ensaio de impacto do tipo Izod



Fonte: Autoria própria

3.6 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

Os corpos de prova também foram submetidos às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em laboratório que pertence à indústria estudada. As imagens de microscopia foram feitas tanto em amostras fraturadas do ensaio de impacto, quanto em amostras do ensaio de tração, usando a região de estrição (“pescoço”).

Para isso, as amostras foram previamente metalizadas e analisadas por meio do equipamento MEV FEI INSPECT S50, utilizando os detectores ETD e vCD para contrastes

de topografia e composição, respectivamente, com voltagem de 15 keV. Foram realizadas imagens com aumento de 150, 1.000 e 2.000 vezes de aumento.

3.7 ANÁLISES TÉRMICAS

Dos corpos de prova gerados também foram realizadas análises térmicas para uma melhor caracterização do material obtido da mistura da espuma de poliuretano com o PEAD. Todos os ensaios térmicos foram realizados em laboratório que pertence à indústria estudada. A seguir cada análise térmica será detalhada.

3.7.1 Análises Térmicas Dinâmico -Mecânica (DMTA)

As amostras dos corpos de prova injetados foram submetidas às análises térmicas dinâmico-mecânica (DMTA, em inglês *dynamic mechanical thermal analysis*). As amostras foram caracterizadas no equipamento DMA, modelo Q800 fabricado pela empresa TA INSTRUMENTS, dentro do limite linear viscoelástico, utilizando o acessório do tipo garra *dual cantilever*.

As amostras ensaiadas tinham dimensões de 60 mm de comprimento, por 12,42 mm de largura, e 3,26 mm de espessura. O equipamento foi equilibrado à temperatura de -70°C e depois o ensaio foi realizado com razão de aquecimento de 2°C/min até 150°C.

3.7.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Também foi realizada a termogravimetria (em inglês *thermogravimetric analysis*, sigla TGA) a partir de amostras dos corpos de prova. As amostras foram avaliadas em um equipamento TGA, modelo Q50, fabricado pela empresa TA INSTRUMENTS em atmosfera de ar sintético.

As amostras usadas para realização do TGA variaram de 08 a 10 mg e estavam em formato de pequenos pedaços dos corpos de prova. O fluxo de ar sintético utilizado foi de 50 mL/min. Inicialmente, a amostra foi equilibrada a 30°C e depois submetida a razão de aquecimento de 20°C/min até a temperatura máxima de 1000°C.

Vale mencionar que as análises de TGA foram realizadas em duplicata a fim de corroborar os resultados observados.

3.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Finalmente, as amostras dos corpos de prova foram submetidas às análises por calorimetria exploratória diferencial (em inglês *differential scanning calorimetry*, sigla DSC). As amostras foram caracterizadas em um equipamento DSC, modelo Q 2000 da fabricante TA INSTRUMENTS usando o modo modulado, a 0,8°C/min. A razão de aquecimento foi de 5°C/min até 150°C. A massa das amostras submetidas ao DSC variou entre 08 e 10 mg e estavam em formato de pequenos pedaços dos corpos de prova.

3.7.4 Análise Estatística dos Resultados Obtidos

Após a coleta e compilação dos dados obtidos nos ensaios mecânicos foram realizadas análises estatísticas com uso do *software* MINITAB, versão 17, datada de 2003. Assim, para cada uma das características observadas nos ensaios verificou-se, inicialmente, se apresentavam distribuições normais, submetendo os dados à um teste de normalidade.

Uma vez que para todos os casos, os resultados apontaram para distribuições normais usou-se da análise de variância (ANOVA) para comparar as médias das variáveis-respostas. Essa análise ANOVA testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais na hipótese nula, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente.

Assim, ao comparar o p-valor gerado na análise é possível afirmar ou não estatisticamente se pelo menos uma média é diferente das demais, ou seja, no presente trabalho, se o resultado de pelo menos uma formulação é diferente das demais. Quando o p-valor da ANOVA é maior ou igual a 0,05 pode-se afirmar estatisticamente que todas as médias das variáveis-respostas são iguais. Do contrário, quando o p-valor é menor do que 0,05 pode-se afirmar estatisticamente que pelo menos uma das variáveis-respostas é diferente.

Além disso, também foi utilizado o método estatístico de múltiplas comparações de Tukey, que permite obter informações detalhadas sobre as diferenças de médias específicas. Com esse método, as variáveis-respostas são divididas em grupos por semelhança estatística, permitindo mais claramente enxergar a diferença entre cada uma delas. Para todas as análises foi utilizado um intervalo de confiança de 95%. (ANJOS, 2017)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA

Após a injeção dos corpos de prova para ensaios, provenientes das diferentes formulações de PEAD com PU, foram observadas diferenças de coloração, considerando o aspecto visual. A figura 14 permite notar que, com o acréscimo do resíduo de poliuretano na formulação, os corpos de prova apresentaram cor mais alaranjada.

FIGURA 14 - Fotografia de alguns dos c.d.p. injetados para ensaios de flexão



Fonte: Autoria própria

Assim, os corpos de prova que foram injetados apenas com PEAD virgem apresentam coloração branca e opaca. Já os corpos de prova que possuem um percentual de PU em sua formulação, após a injeção plástica, apresentam cor opaca, mas com tom alaranjado, sendo que aqueles que possuem 7% de poliuretano na formulação revelam aspecto visual de coloração laranja mais escura do que aqueles que possuem 2% de poliuretano na formulação.

4.2 ENSAIOS DE FLEXÃO

Os resultados dos testes de flexão, realizados de acordo com a norma ASTM D790, podem ser encontrados a seguir.

Os valores mostrados na Tabela 1 representam a média dos resultados de cada corpo de prova para a mesma formulação, apresentando assim, um resumo dos comportamentos nos

ensaios de flexão. Além disto, a tabela também apresenta os resultados com corpos de prova do polietileno de alta densidade (PEAD) virgem, ou seja, sem adição do resíduo de poliuretano (PU). Os valores indicam um comportamento similar ao encontrado na literatura para resistência à flexão do PEAD, variando de 17 a 24 MPa (LIU et al., 2008; LU; OZA, 2013; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006)

TABELA 1 - Resultados dos Ensaio de Flexão (ASTM D790)

Ensaio de Flexão (ASTM D790)

Material	Força Máxima	Desvio Padrão	Resistência à Flexão	Desvio Padrão	Deformação Máxima em Flexão	Desvio Padrão	Módulo de Elasticidade em Flexão	Desvio Padrão
	N		MPa		mm		MPa	
100% PEAD	35,94	± 0,802	21,84	± 0,544	9,86	± 0,348	275,88	± 26,45
PEAD + 2%PU	34,55	± 1,314	20,92	± 0,758	10,42	± 0,473	381,11	± 23,01
PEAD + 5%PU	36,39	± 0,622	22,18	± 0,367	10,89	± 0,443	397,34	± 43,78
PEAD + 7%PU	35,12	± 0,482	21,38	± 0,288	10,55	± 0,479	328,51	± 67,29

Fonte: Autoria própria

Conforme comentado na metodologia, realizou-se análise estatística para cada variável obtida no ensaio mecânico. Na Tabela 2 é possível observar os resultados da análise ANOVA obtidos para cada variável-resposta, evidenciando que para todas elas, pelo menos uma das médias é diferente das demais.

TABELA 2 - Resultados para Análise de Variância (ANOVA) para Ensaio de Flexão

Resultado Análise de Variância (ANOVA)

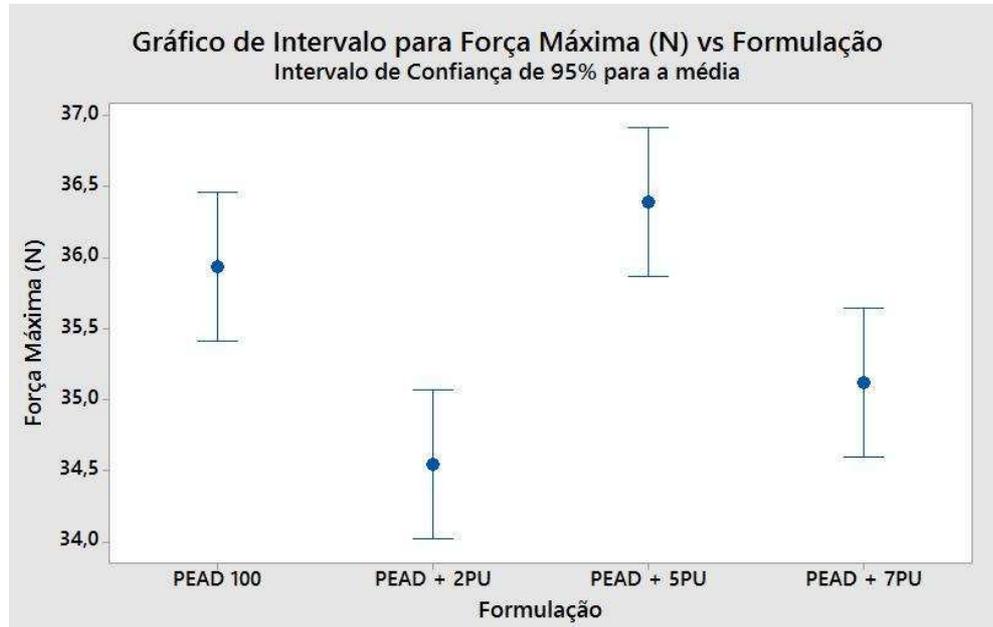
Variável-resposta	Unidade	p-valor	Conclusão Estatística
Força Máxima	N	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Resistência à Flexão	MPa	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Deformação Máxima em Flexão	mm	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Módulo de Elasticidade em Flexão	MPa	0,000	Pelo menos uma média é diferente

Fonte: Autoria própria

Na figura 15 (a), é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 15 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta força máxima. É possível observar três agrupamentos de resultados. Assim pode-se dizer que a força máxima de flexão não apresentou diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as formulações contendo 5% e 7% de PU, apesar dessas duas formulações serem diferentes entre si. Já os corpos de prova

com 2% de PU, apresentaram força máxima diferente do material virgem, porém iguais estatisticamente ao da formulação de 7% de PU.

FIGURA 15 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey para Força Máxima em Flexão



Análise de Tukey para Força Máxima de Flexão.

Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Força Máxima de Flexão		
PEAD 100	A	B	
PEAD + 2PU			C
PEAD + 5PU	A		
PEAD + 7PU		B	C

Fonte: Autoria própria

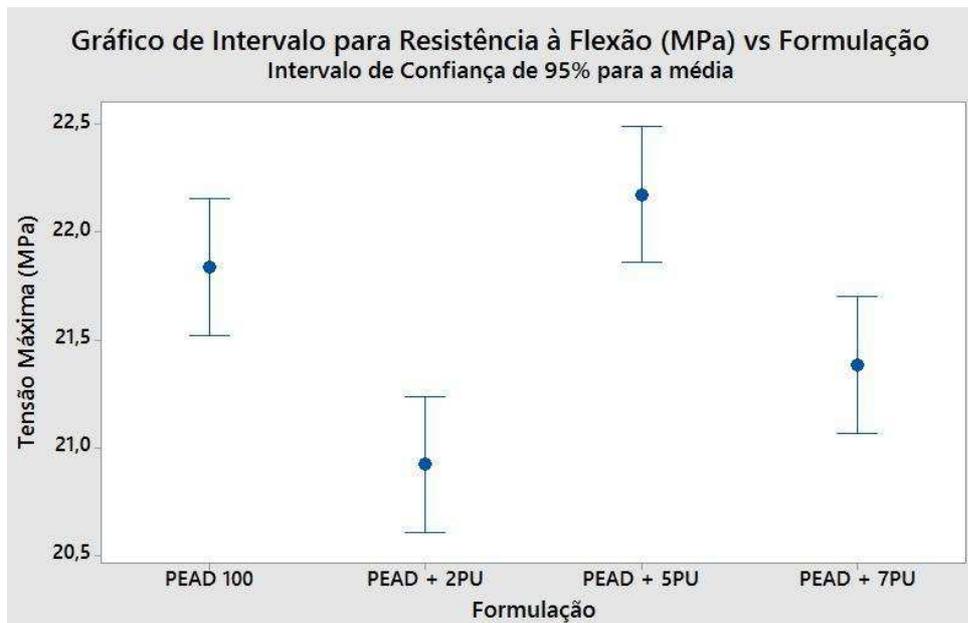
Já na figura 16 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 16 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta resistência à flexão. É possível observar três agrupamentos de resultados, semelhantes aos da força máxima. Para essa variável-resposta também se considera que não houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as formulações contendo 5% e 7% de PU, apesar dessas duas formulações serem diferentes entre si. Já os corpos de prova com 2% de poliuretano, apresentaram resistência à flexão diferente do material virgem, porém iguais estatisticamente ao da formulação de 7%.

Aqui é possível notar que o comportamento dos materiais não é alterado com a presença do PU, também ao comparar os resultados com as referências da literatura que

indicam para valores de resistência à flexão entre 17 e 24 MPa para o polietileno de alta densidade (LIU et al., 2008; LU; OZA, 2013; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006).

Caso as partículas de PU apresentassem uma boa adesão à matriz de PEAD, ela poderia aumentar as propriedades de resistência, mas não é o que se observa nos resultados. Assim sendo, o ensaio mecânico aponta para as partículas de PU agindo na mistura como uma carga, mas sem prejudicar o desempenho de resistência à flexão.

FIGURA 16 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência à Flexão



Análise de Tukey para Tensão Máxima de Flexão

Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Resistência à Flexão		
PEAD 100	A	B	
PEAD + 2PU			C
PEAD + 5PU	A		
PEAD + 7PU		B	C

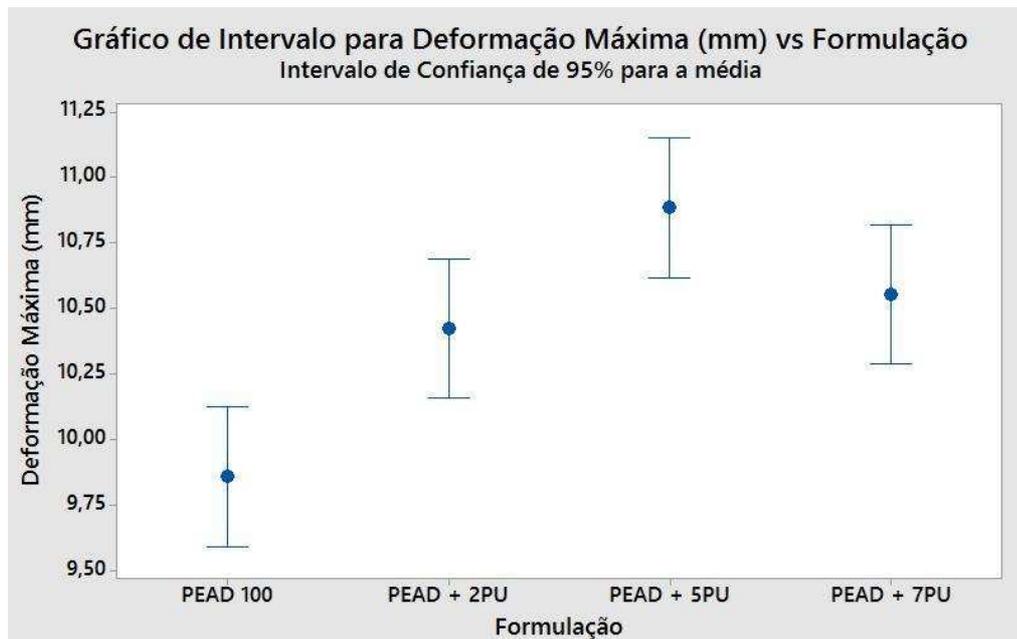
Fonte: Autoria própria

Na figura 17 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 17 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta deformação máxima em flexão. É possível observar apenas dois agrupamentos de resultados, comportamento diferente do visto até então. Para essa variável-resposta pode-se considerar que houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as outras três formulações testadas (2%, 5% e 7%

de PU), mostrando assim que a mistura do PU ao PEAD, alterou sua capacidade de deformação sob flexão, aumentando a média máxima. Também é possível verificar que as três formulações não apresentaram desempenho significativamente diferente entre elas.

Na literatura foi encontrado o valor de deformação máxima de 14,7% para o PEAD virgem submetido à flexão. Esse teste foi realizado em filmes plásticos gerados a partir de extrusão (LU; OZA, 2013).

FIGURA 17 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Deformação Máxima em Flexão



Análise de Tukey para Deformação Máxima de Flexão

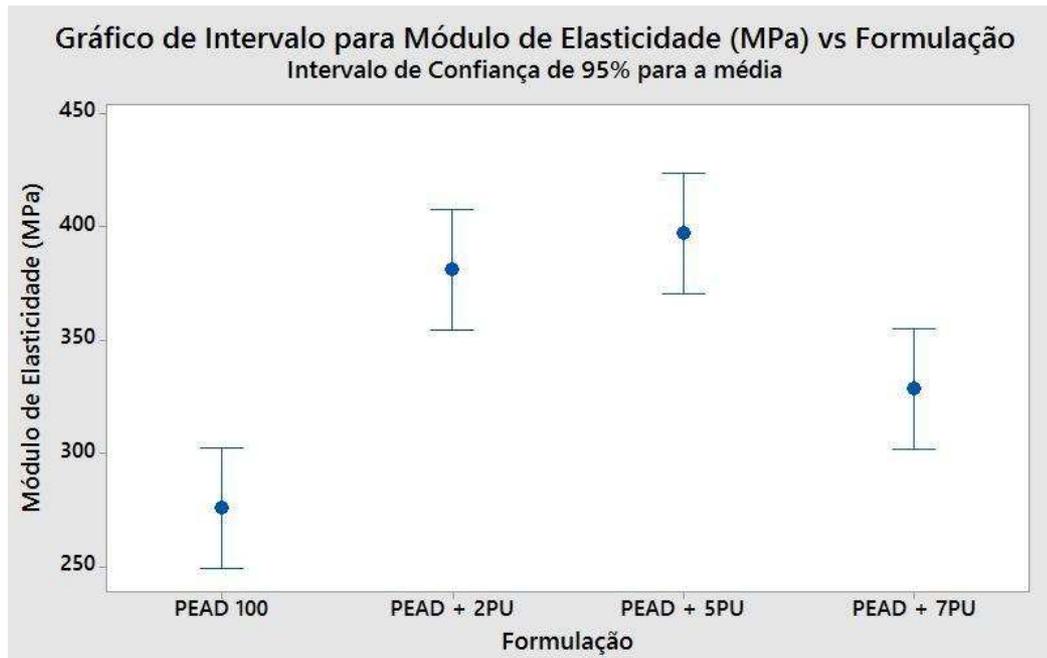
Formulação	Método de Comparação de Tukey	
	Deformação Máxima de Flexão	
PEAD 100	B	
PEAD + 2PU		A
PEAD + 5PU		A
PEAD + 7PU		A

Fonte: Autoria própria

Finalmente, na figura 18 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 18 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta módulo de elasticidade em flexão. É possível observar três agrupamentos de resultados. Para essa variável-resposta pode-se dizer que houve diferença estatística significativa quando comparamos os corpos de prova do material virgem com as

outras três formulações testadas (2%, 5% e 7%), mostrando assim que a mistura do PU ao PEAD alterou seu módulo de elasticidade em flexão, aumentando a média quando o PU está presente. Vale notar, também, que as formulações de 2% e 5% de PU apresentaram módulos de elasticidade maior do que a formulação de 7%.

FIGURA 18 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Módulo de Elasticidade em Flexão



Análise de Tukey para Módulo de Elasticidade em Flexão

Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Módulo Elasticidade de Flexão		
PEAD 100			C
PEAD + 2PU	A		
PEAD + 5PU	A		
PEAD + 7PU		B	

Fonte: Autoria própria

Na figura 19 podem ser observados alguns corpos de prova após serem submetidos ao ensaio de flexão. Vale ressaltar que nenhum deles apresentou ruptura, e apresentaram deformação considerável, conforme os dados apresentados na Figura 17(a) apontaram.

FIGURA 19 - Fotografia de c.d.p. após realização de ensaio de flexão



Fonte: Autoria própria

4.3 ENSAIOS DE IMPACTO

Os resultados dos testes de impacto, realizados de acordo com a norma ASTM D256, podem ser encontrados na Tabela 3. Os valores mostrados na Tabela 3 representam a média dos resultados dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto, conforme a formulação. Além disso, na tabela 3 também estão mostrados os resultados de corpos de prova do polietileno de alta densidade (PEAD) virgem, ou seja, sem adição do resíduo de poliuretano.

TABELA 3 - Resultados para Ensaio de Impacto (ASTM D256) do tipo Izod
Ensaio de Impacto (ASTM D256)

Material	Resistência ao Impacto J/m	Desvio Padrão	Energia Ruptura J	Desvio Padrão	Modo de Falha
100% PEAD	174,92	± 11,701	0,576	± 0,033	P (parcial)
PEAD + 2%PU	103,82	± 5,293	0,336	± 0,017	P (parcial)
PEAD + 5%PU	82,71	± 3,544	0,265	± 0,010	P (parcial)
PEAD + 7%PU	83,47	± 3,179	0,270	± 0,010	P (parcial)

Fonte: Autoria própria

Os corpos de prova foram avaliados em relação ao modo de falha conforme o tipo de ruptura observada, de acordo com orientação da norma ASTM D256, que está apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 - Regras da Norma ASTM D256 para definição do Tipo de Quebra (Impacto)

Tipo de Quebra	Descrição
C – Quebra Completa	Quebra onde o corpo de prova se separa em duas ou mais partes.
H – Quebra na Articulação	Quebra incompleta, de tal forma que uma parte do corpo de prova não consegue se sustentar sozinha quando a outra parte é segurada verticalmente.
P – Quebra Parcial	Quebra incompleta, que não se encaixa na definição de quebra na articulação, mas foi fraturada ao menos 90% da distância entre o entalhe e o lado oposto do corpo de prova.
NB – Não Quebra	Quebra incompleta onde a fratura se estende por menos de 90% da distância entre o entalhe e o lado oposto do corpo de prova.

Fonte: ASTM D256

Conforme comentado na metodologia, realizou-se uma análise estatística para cada variável obtida no ensaio mecânico. Na Tabela 5 é possível observar os resultados da análise ANOVA obtidos para cada variável-resposta, evidenciando que para todas elas, pelo menos uma das médias é diferente das demais.

TABELA 5 - Resultados para Análise de Variância (ANOVA) para Ensaio de Impacto
Resultado Análise de Variância (ANOVA)

Variável-resposta	Unidade	p-valor	Conclusão Estatística
Resistência ao Impacto	J/m	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Energia Ruptura	J	0,000	Pelo menos uma média é diferente

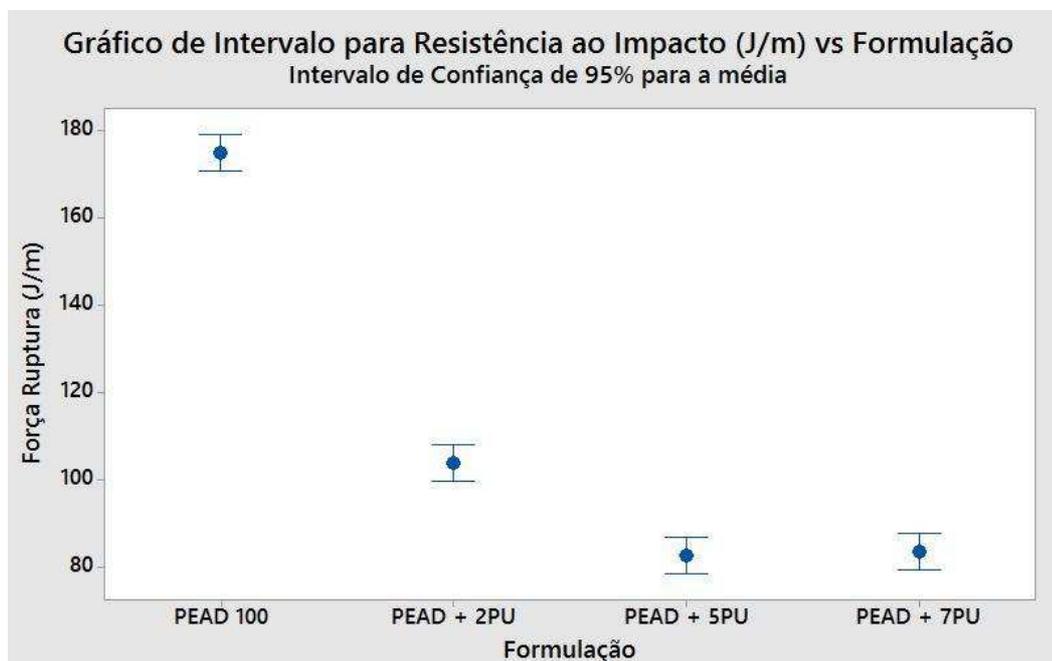
Fonte: Autoria Própria

Na figura 20 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 20 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta resistência ao impacto. É possível observar três agrupamentos de resultados. Para essa variável-resposta pode-se dizer que houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as outras três formulações testadas (2%, 5% e 7% de PU), mostrando assim que a mistura do PU ao PEAD alterou a resistência ao impacto do material, diminuindo sua média quando o PU está presente. Vale notar também que a formulação de 2% PU apresentou desempenho melhor que as de 5% e 7% de PU, que por sua vez, não mostraram diferença significativa entre si.

Também foi encontrado na literatura, valores de resistência ao impacto para o PEAD virgem de 32,57 J/m, resultado este obtido após o ensaio de impacto ser aplicado a corpos de provas obtidos de um PEAD de densidade $0,96 \text{ g/cm}^3$, gerados a partir de moldagem por compressão (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006).

Com esses resultados pode-se notar que, como discutido anteriormente, o fato das partículas de PU agirem apenas como carga, devido à baixa adesão, faz com que elas sejam concentradoras de tensão para o teste de impacto, prejudicando o desempenho do material.

FIGURA 20 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência ao Impacto



Análise de Tukey para Resistência ao Impacto

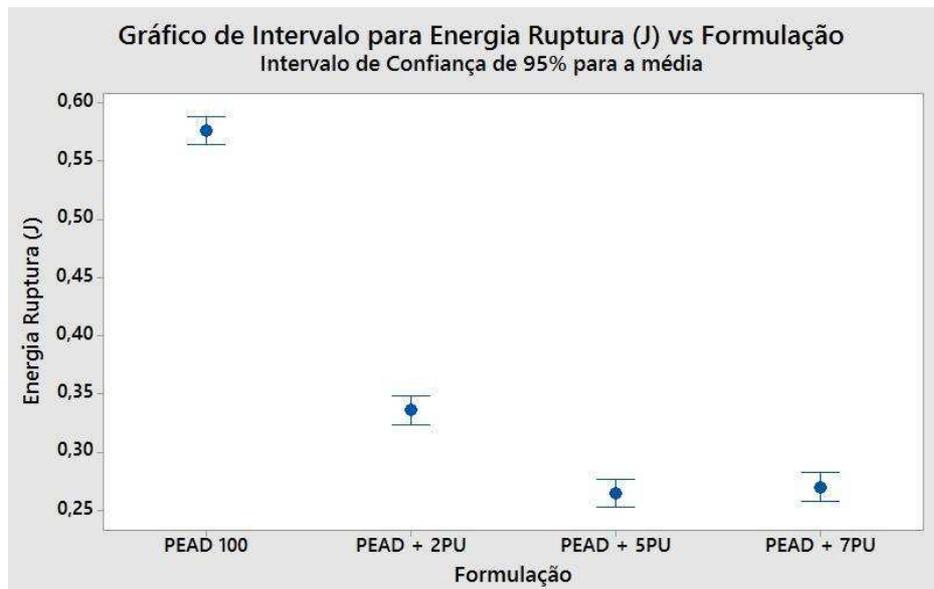
Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Resistência ao Impacto		
PEAD 100	A		
PEAD + 2PU		B	
PEAD + 5PU			C
PEAD + 7PU			C

Fonte: Autoria própria

Já na figura 21 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações, e na figura 21 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta energia de ruptura. É possível observar três agrupamentos de resultados, semelhantes aos da resistência ao impacto. Para essa variável-resposta podemos afirmar assim

como para a anterior, que houve diferença estatística significativa quando comparamos os corpos de prova do material virgem com todas as outras três formulações testadas (2%, 5% e 7% de PU), mostrando assim que a mistura do poliuretano ao PEAD alterou a energia de ruptura para o ensaio de impacto, diminuindo sua média quando o PU está presente. Vale notar também que a formulação de 2% de PU apresentou desempenho melhor que as de 5% e 7%, que por sua vez, não mostraram diferença significativa entre si.

FIGURA 21 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Energia de Ruptura, Impacto Izod



Análise de Tukey para Energia de Ruptura, Impacto Izod.

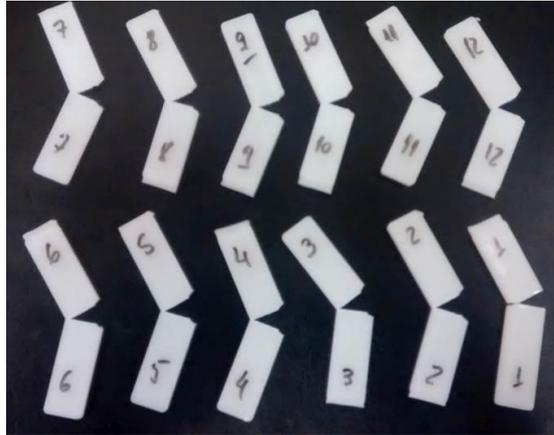
Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Energia Ruptura de Impacto		
PEAD 100	A		
PEAD + 2PU		B	
PEAD + 5PU			C
PEAD + 7PU			C

Fonte: Autoria própria

Vale observar que os comportamentos dos corpos de prova para resistência ao impacto e energia de ruptura foram similares, uma vez que as duas variáveis-respostas são diretamente proporcionais e os corpos de prova não apresentaram fratura completa, ou seja, conseguiram absorver toda a energia do pêndulo.

Na figura 22 podem ser observados alguns corpos de prova após serem submetidos ao ensaio de impacto. Vale observar que nenhum dos corpos de prova submetido aos ensaios de impacto sofreu ruptura total. No entanto, todos apresentaram ruptura parcial.

FIGURA 22 - Fotografia de c.d.p. após realização de Ensaio de Impacto



Fonte: Autoria própria

4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os resultados dos testes de tração, realizados de acordo com a norma ASTM D638, podem ser encontrados a seguir. Os valores mostrados na Tabela 6 representam a média dos resultados de tração para corpos de prova conforme a formulação realizada. Além disso, a tabela apresenta os resultados dos corpos de prova do PEAD virgem, ou seja, sem adição do resíduo de poliuretano (PU). Os resultados obtidos apontam para um comportamento similar ao encontrado em referências da literatura, que mostram que o PEAD apresenta resistência à tração de 20 a 30 MPa (ESSABIR et al., 2015; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006; SU; ZHANG, 2015; YEMELE et al., 2010)

TABELA 6 - Resultados dos Ensaio de Tração (ASTM D638)

Ensaio de Tração (ASTM D638)

Material	Força Máxima	Desvio Padrão	Resistência à Tração	Desvio Padrão	Deformação Máxima em Tração	Desvio Padrão	Módulo de Elasticidade em Tração	Desvio Padrão
	N		MPa		%		MPa	
100% PEAD	1030,99	± 37,20	26,16	± 0,89	9,85	± 0,51	859,06	± 77,46
PEAD + 2%PU	1027,39	± 15,03	25,61	± 0,43	11,09	± 0,29	716,34	± 57,76
PEAD + 5%PU	998,44	± 11,81	24,99	± 0,28	11,38	± 0,41	649,73	± 46,07
PEAD + 7%PU	1016,08	± 18,01	25,40	± 0,47	10,62	± 0,37	740,23	± 44,60

Fonte: Autoria própria

Conforme comentado na metodologia, realizou-se uma análise estatística para cada variável obtida no ensaio mecânico. Na Tabela 7 é possível observar os resultados da análise ANOVA obtidos para cada variável-resposta, evidenciando que para todas elas, pelo menos uma das médias é diferente das demais.

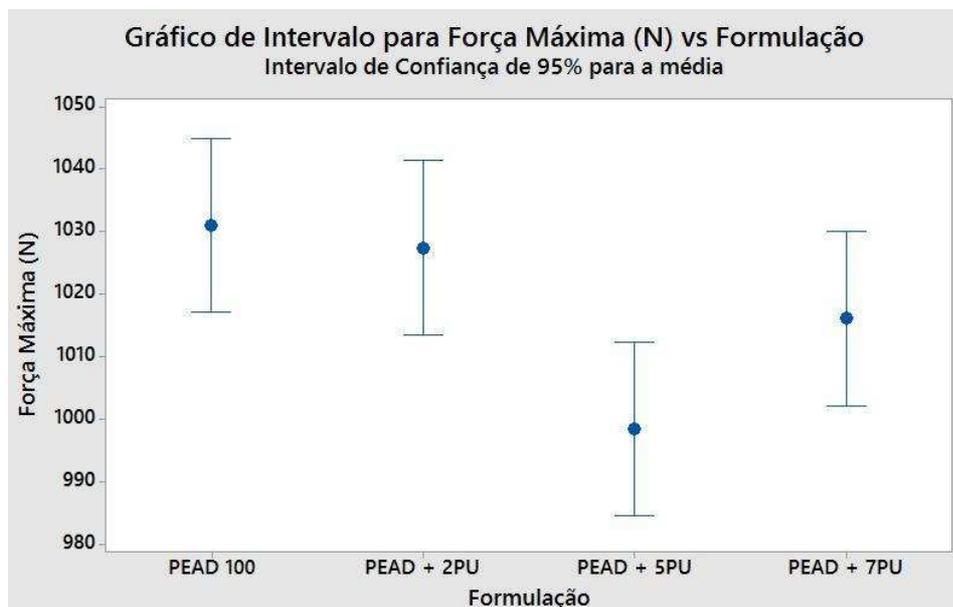
TABELA 7 - Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para os Ensaio de Tração
Resultado Análise de Variância (ANOVA)

Variável-resposta	Unidade	p-valor	Conclusão Estatística
Força Máxima	N	0,008	Pelo menos uma média é diferente
Resistência à Tração	MPa	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Deformação Máxima em Tração	%	0,000	Pelo menos uma média é diferente
Módulo de Elasticidade em Tração	MPa	0,000	Pelo menos uma média é diferente

Fonte: Autoria própria

Na figura 23 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 23 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta força máxima. É possível observar dois agrupamentos de resultados. Assim pode-se afirmar que a força máxima de tração não teve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as formulações contendo 2% e nem 7% de PU. Já os corpos de prova com 5% de PU, apresentaram força máxima diferente do material virgem, porém iguais estatisticamente aos da formulação de 7%.

FIGURA 23 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Força Máxima de Tração



Análise de Tukey para Força Máxima de Tração

	Método de Comparação de Tukey	
	Força Máxima de Tração	
Formulação		
PEAD 100	A	
PEAD + 2PU	A	
PEAD + 5PU		B
PEAD + 7PU	A	B

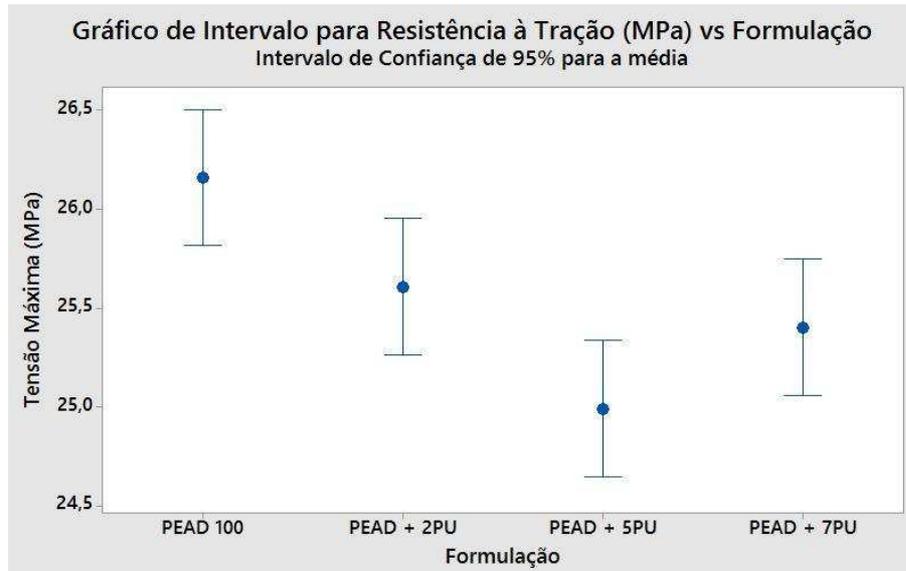
Fonte: Autoria própria

Na figura 24 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 24 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta resistência à tração. É possível observar dois agrupamentos de resultados, semelhantes aos da força máxima. Para essa variável-resposta também pode ser observado que não houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com a formulação contendo 2% de PU.

Por outro lado, todas as formulações testadas (de 2%, 5% e 7% de PU) apresentaram resistência à tração estatisticamente iguais. Como os valores de tensão são menores para os corpos de prova com a presença de PU comparados ao do PEAD virgem, foi notado que a incorporação do PU micronizado provoca a diminuição da tensão máxima suportada pelo material em tração. Este comportamento apresentado é similar ao apontado na literatura para o PEAD virgem, variando de 20 a 30 MPa (ESSABIR et al., 2015; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006; SU; ZHANG, 2015; YEMELE et al., 2010).

Vale notar que conforme discutido anteriormente, a falta de aumento nos valores de resistência do material nos ensaios mecânicos, aponta para a possibilidade de baixa adesão das partículas à matriz polimérica. Porém, nos ensaios de tração não afeta o desempenho do material.

FIGURA 24 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Resistência à Tração



Análise de Tukey para Tensão Máxima de Tração

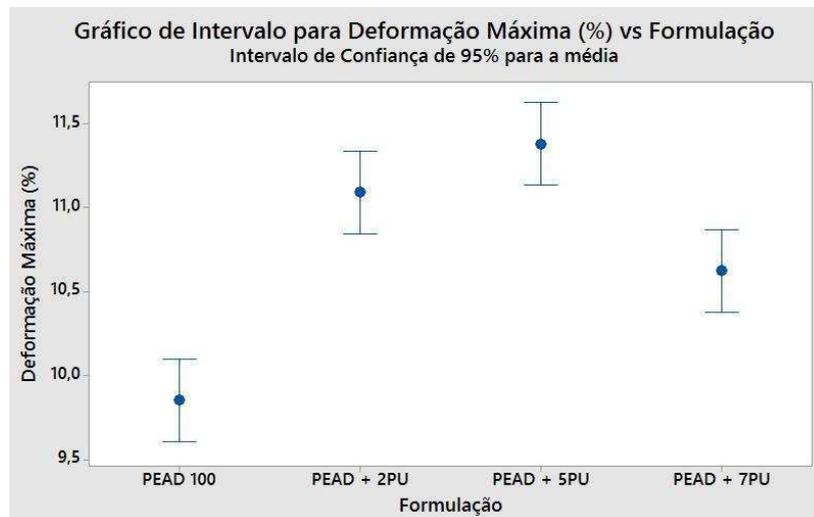
Formulação	Método de Comparação de Tukey	
	Tensão Máxima de Tração	
PEAD 100	A	
PEAD + 2PU	A	B
PEAD + 5PU		B
PEAD + 7PU		B

Fonte: Autoria própria

Na figura 25 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 25 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta deformação máxima em tração. É possível observar três agrupamentos de resultados, comportamento diferente do visto até então. Para essa variável-resposta pode-se afirmar que houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com todas as outras três formulações testadas (2%, 5% e 7%), mostrando assim que a mistura do PU ao PEAD alterou a capacidade de deformação percentual sob tração, aumentando a média percentual. Também é possível verificar que as três formulações apresentaram desempenho significativamente diferente entre elas, sendo que as formulações 2% e 5% tiveram um desempenho maior que a de 7%.

Na literatura, foi encontrado um valor de deformação máxima de PEAD virgem em tração de 21,30%, obtido em ensaios em filmes produzidos em extrusão (LU; OZA, 2013). Também foi encontrado um valor de 2,20% de deformação máxima em flexão para o PEAD virgem obtido a partir de corpos de provas injetados (MULINARI et al., 2009).

FIGURA 25 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Deformação Máxima em Tração



Análise de Tukey para Deformação Máxima em Tração

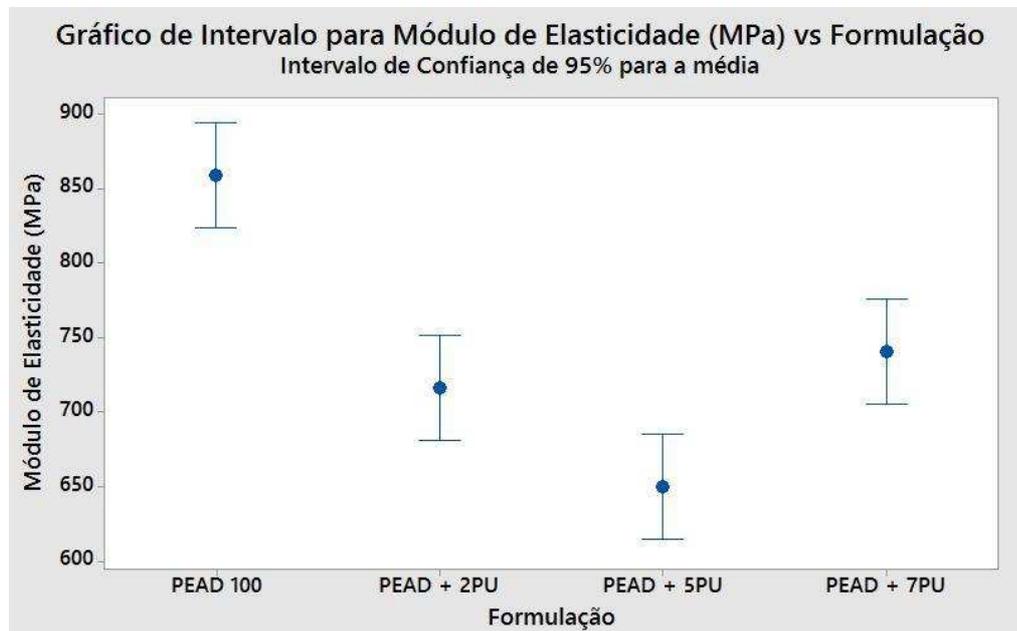
Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Deformação Máxima de Tração		
PEAD 100			C
PEAD + 2PU	A		
PEAD + 5PU	A		
PEAD + 7PU		B	

Fonte: Autoria própria

Finalmente, na figura 26 (a) é possível verificar a representação gráfica das médias obtidas para cada uma das formulações e na figura 26 (b) a análise de comparação de Tukey para a variável-resposta módulo de elasticidade em tração. É possível observar três agrupamentos de resultados. Para essa variável-resposta pode-se afirmar que houve diferença estatística significativa quando se compara os corpos de prova do material virgem com as outras três formulações testadas (2%, 5% e 7% de PU), mostrando assim que a mistura do PU ao PEAD alterou seu módulo de elasticidade em tração, diminuindo sua média quando o PU está presente. Vale notar também que as formulações de 2% e 7% de PU apresentaram um módulo de elasticidade maior do que a formulação de 5%.

Na literatura pode ser encontrado o valor de $732 \pm 90,6$ MPa em relação ao módulo de elasticidade em tração para corpos de prova 100% de PEAD injetados (MULINARI et al., 2009). Porém, também foram encontrados os valores de 300 ± 10 MPa e o valor de 338,9 MPa para os módulos de elasticidade em tração de corpos de prova 100% de PEAD (LIU et al., 2008; LU; OZA, 2013).

FIGURA 26 - Gráfico das Médias e Análise de Tukey: Módulo de Elasticidade Tração



Análise de Tukey para Módulo de Elasticidade Tração

Formulação	Método de Comparação de Tukey		
	Módulo Elasticidade de Tração		
PEAD 100	A		
PEAD + 2PU		B	
PEAD + 5PU			C
PEAD + 7PU		B	

Fonte: Autoria própria

Na figura 27, pode ser observado como os corpos de prova ficaram após serem submetidos ao ensaio de tração. Vale notar que nenhum dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração apresentou ruptura, e sim apresentaram deformação característica de material dúctil.

FIGURA 27 - C.d.p. após realização de Ensaio de Tração



Fonte: Autoria própria

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

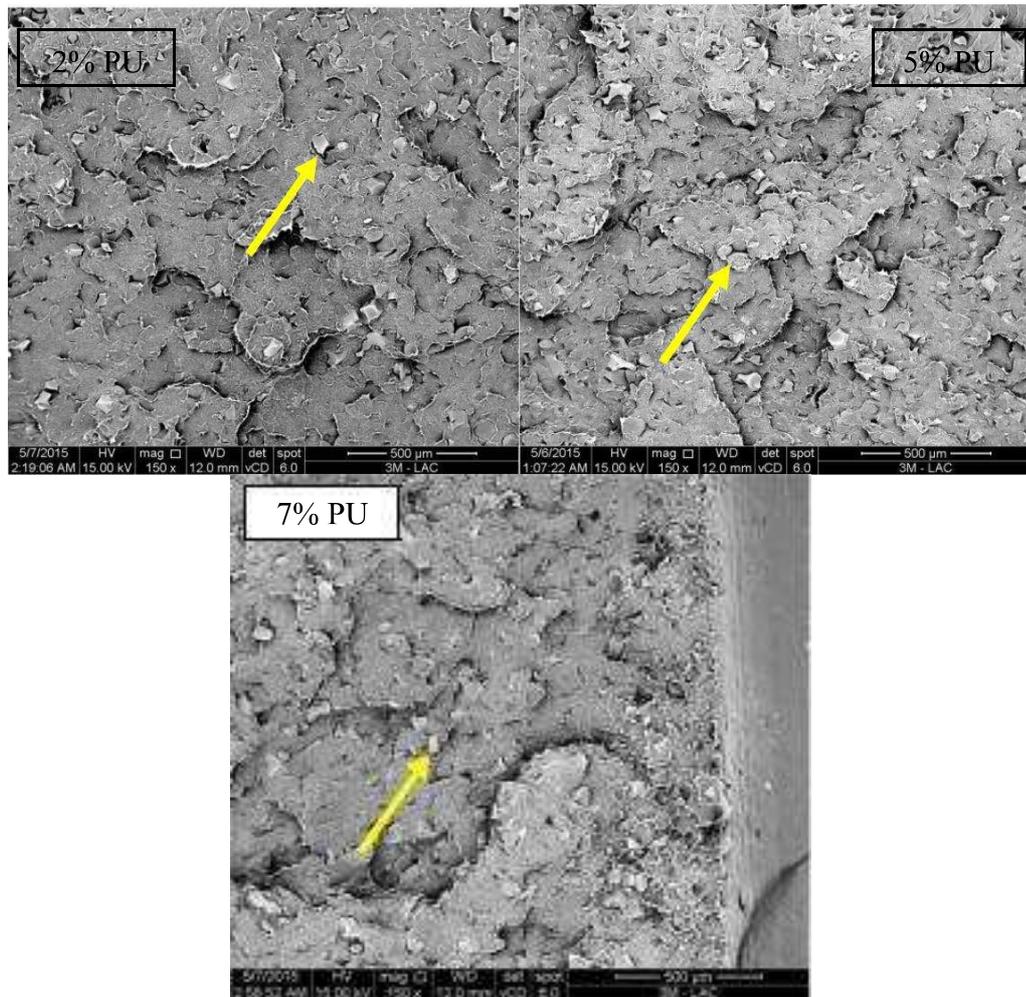
As figuras 28 e 29 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura (MEV) das fraturas de corpos de prova ensaiados em impacto. No caso, foram analisadas amostras representativas de cada uma das formulações elaboradas (2%, 5% e 7 % de PU).

As imagens da figura 28 foram obtidas com aumento de 150 vezes e pode ser observado que as partículas de PU (indicadas pelas setas amarelas) estão distribuídas uniformemente na matriz de PEAD. Observando as três imagens das diferentes formulações pode-se afirmar que a quantidade de partículas de PU aumenta conforme o aumento de sua presença na formulação.

Também podem ser observadas irregularidades e deformidades nas regiões de fratura dos materiais rompidos nos ensaios de impacto.

Na imagem com a formulação de PEAD + 7% PU pode ser observado na direita um aglomerado de partículas no material, uma vez que a amostra é proveniente do corpo de prova de impacto que sofreu fratura. Também nessa mesma imagem pode ser notada que na extremidade direita há uma parte da lateral do corpo de prova fraturado utilizado na realização da análise por MEV.

FIGURA 28 - Imagens MEV para PEAD+2%PU, PEAD+5%PU e PEAD+7%PU



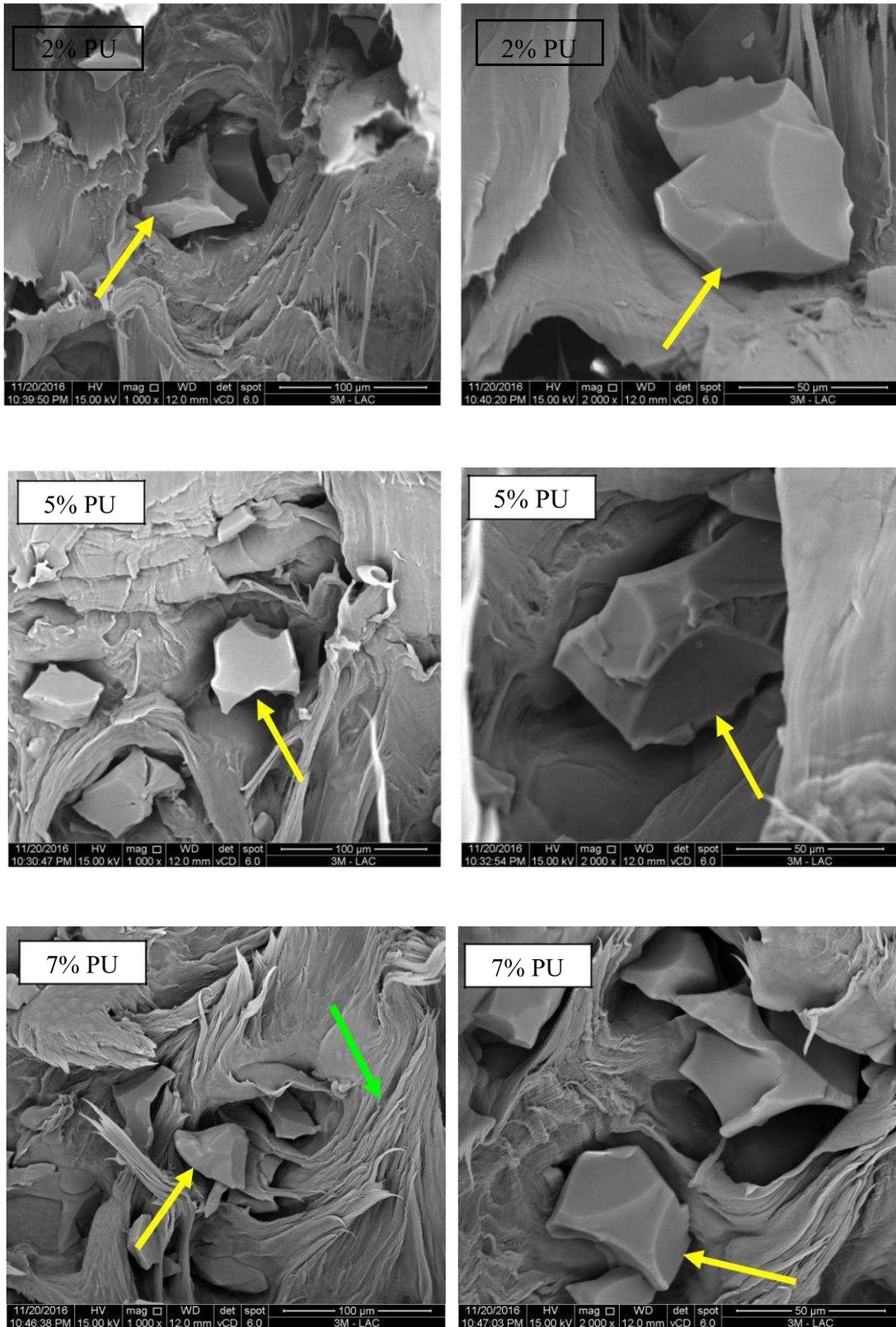
Fonte: Autoria própria

Na figura 29, as imagens da esquerda foram obtidas com aumento de 1.000 vezes e as imagens da direita com aumento de 2.000 vezes. Partículas de PU estão indicadas com as setas amarelas e a deformação dúctil na amostra de 7% PU está indicada com a seta verde.

As imagens revelam que não há adesão adequada na interface entre os dois materiais, uma vez que as partículas do PU não estão recobertas pela matriz polimérica. Estas imagens mostram que o material apresenta duas fases distintas, uma da matriz de PEAD e outra da partícula de PU.

Também é possível observar o aumento do número de partículas nestas imagens, conforme aumenta a presença percentual de PU na mistura.

FIGURA 29 - Imagens de MEV do PEAD+2%PU, PEAD+5%PU e PEAD+7%PU

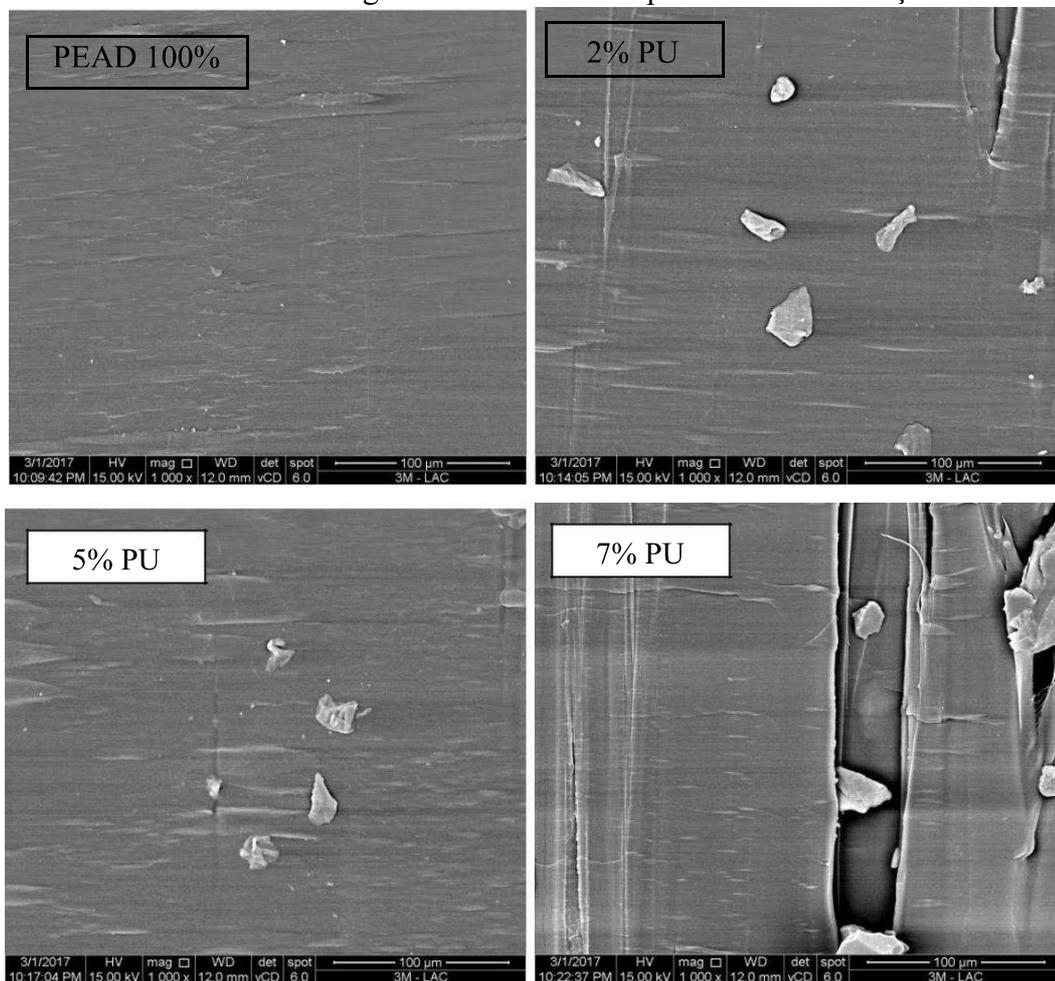


Fonte: Autoria própria

A figura 30 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura (MEV) da região de estricção (“pescoço”) dos corpos de prova ensaiados em tração, com visão da superfície. Foram analisadas amostras representativas de cada uma das formulações elaboradas (2%, 5% e 7 % de PU), além de uma amostra do PEAD virgem. As imagens foram obtidas com aumento de 1.000 vezes.

Nelas é possível observar mais uma vez a baixa adesão na interface entre as partículas do PU e a matriz polimérica. Fica clara a presença de duas fases distintas no material.

FIGURA 30 - Imagens de MEV dos c.d.p. ensaiados em tração



Fonte: Autoria própria

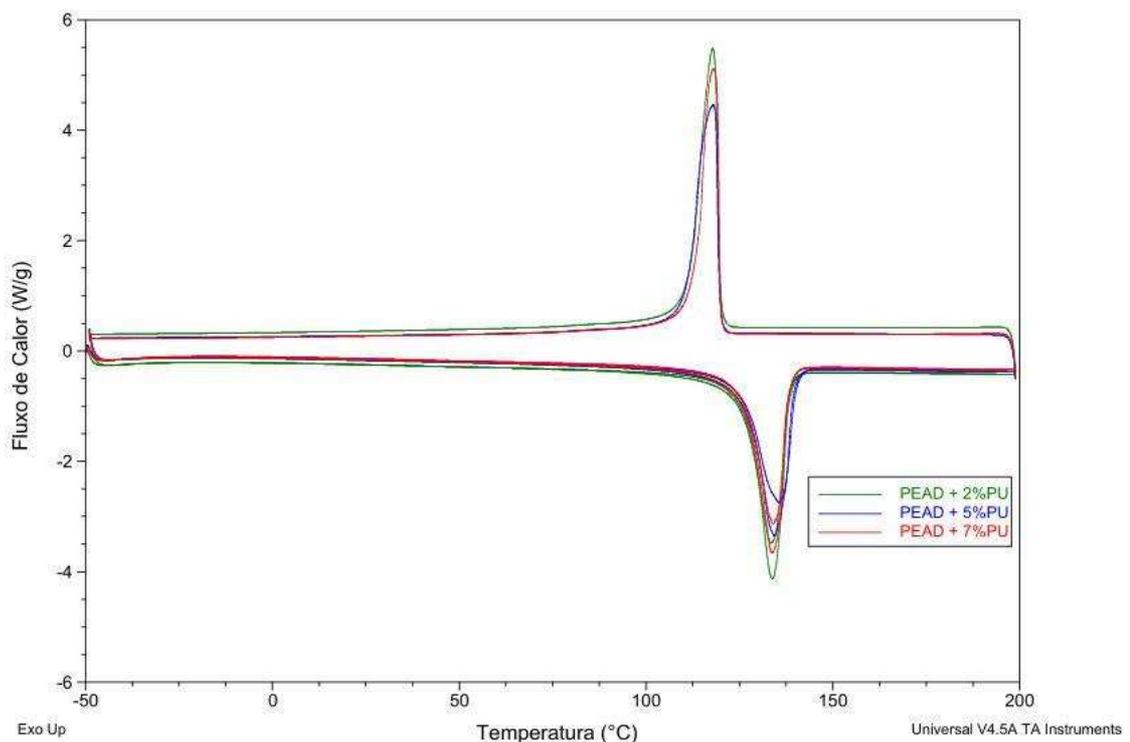
4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas obtidas na análise por calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) podem ser observadas na figura 30 para os corpos de prova com presença de 2%, 5% e 7% de PU. Nesta figura pode-se observar que foram realizadas duas curvas de aquecimento e uma de resfriamento.

Para a mistura de 2% de PU no PEAD, representada na figura pela cor verde, é possível observar que o material apresentou temperatura de fusão semelhante para o primeiro e o segundo aquecimentos, ou seja, em temperatura próxima de 133°C. Esse resultado é similar ao encontrado na literatura para amostras de PEAD, que apontam para um pico de fusão de 133,6°C (PUIG et al., 2010; WAN et al., 2016; WANG et al., 2015). Já para a curva de resfriamento, é possível notar um pico de cristalização em 118°C para essa amostra analisada, similar aos valores de 115°C a 125°C encontrados na literatura para PEAD virgem (CHEN et al., 2014; KANAGARAJ et al., 2007; MU et al., 2016).

Isso demonstra que para amostras de PEAD com acréscimo de 2% de PU em massa não houve variação na temperatura de fusão do material quando comparado ao PEAD 100% (material virgem).

FIGURA 31 - Curvas das misturas de 2%, 5% e 7% PU obtida por DSC



Fonte: Autoria própria

Para a mistura de 5% de PU no PEAD, representada pela cor azul, o comportamento é similar. O material apresentou temperatura de fusão levemente diferente entre o primeiro e o segundo aquecimentos, sendo para o primeiro 134,6°C e para o segundo 135,7°C. Esse resultado, conforme comentado previamente também é próximo do encontrado na literatura para amostras de PEAD, que apontam para um pico de fusão de 133,6°C (PUIG et al., 2010; WAN et al., 2016; WANG et al., 2015). Para a curva de resfriamento, o mesmo pico de 118°C é notado nessa amostra de 5% de PU em PEAD.

Isso demonstra que para amostras de PEAD com acréscimo de 5% de PU em massa também não houve variação na temperatura de fusão do material quando comparado ao PEAD 100% (material virgem).

Finalmente, para a mistura de 7% de PU no PEAD, representada pela cor verde, o comportamento também se mantém. O material, assim como a amostra de 2% de PU no PEAD, apresentou temperatura de fusão similar no primeiro e no segundo aquecimentos, próxima a 134°C. Esse resultado, conforme comentado previamente, é próximo do encontrado na literatura para amostras de PEAD, que apontam para um pico de fusão cristalina de 133,6°C (PUIG et al., 2010; WAN et al., 2016; WANG et al., 2015). Para a curva de resfriamento, o comportamento se repetiu e o pico de 118°C também é observado para a amostra de 7% de PU em PEAD.

Isso demonstra que para amostras de PEAD com acréscimo de 7% de PU em massa também não houve variação na temperatura de fusão do material quando comparado ao PEAD 100% (material virgem), concluindo que a adição do PU não afetou essas propriedades do PEAD.

4.7 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

As curvas obtidas na análise térmica dinâmico-mecânica (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis* - DMTA) podem ser observadas nas figuras 32 (a), (b) e (c) para os corpos de prova contendo 2%, 5% e 7% de PU, respectivamente. Para as três análises pode-se observar que foram realizadas curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a curva *Tan Delta*, a partir da razão entre E''/E' . As três análises mostram que o comportamento dos materiais foi semelhante, indicando que o acréscimo de PU à mistura não interferiu nas propriedades.

É possível notar que para o módulo de armazenamento (E'), com o aquecimento, os materiais apresentaram queda gradual acentuada de 20°C a 133°C e depois uma queda brusca de 133°C em diante, pois atinge temperatura próxima a temperatura de fusão do material. A tabela 8 apresenta os resultados para o E' nas temperaturas de 20°C a 50°C demonstrando a queda mencionada.

TABELA 8 - Resultados de Módulo de Armazenamento para ensaios de DMTA

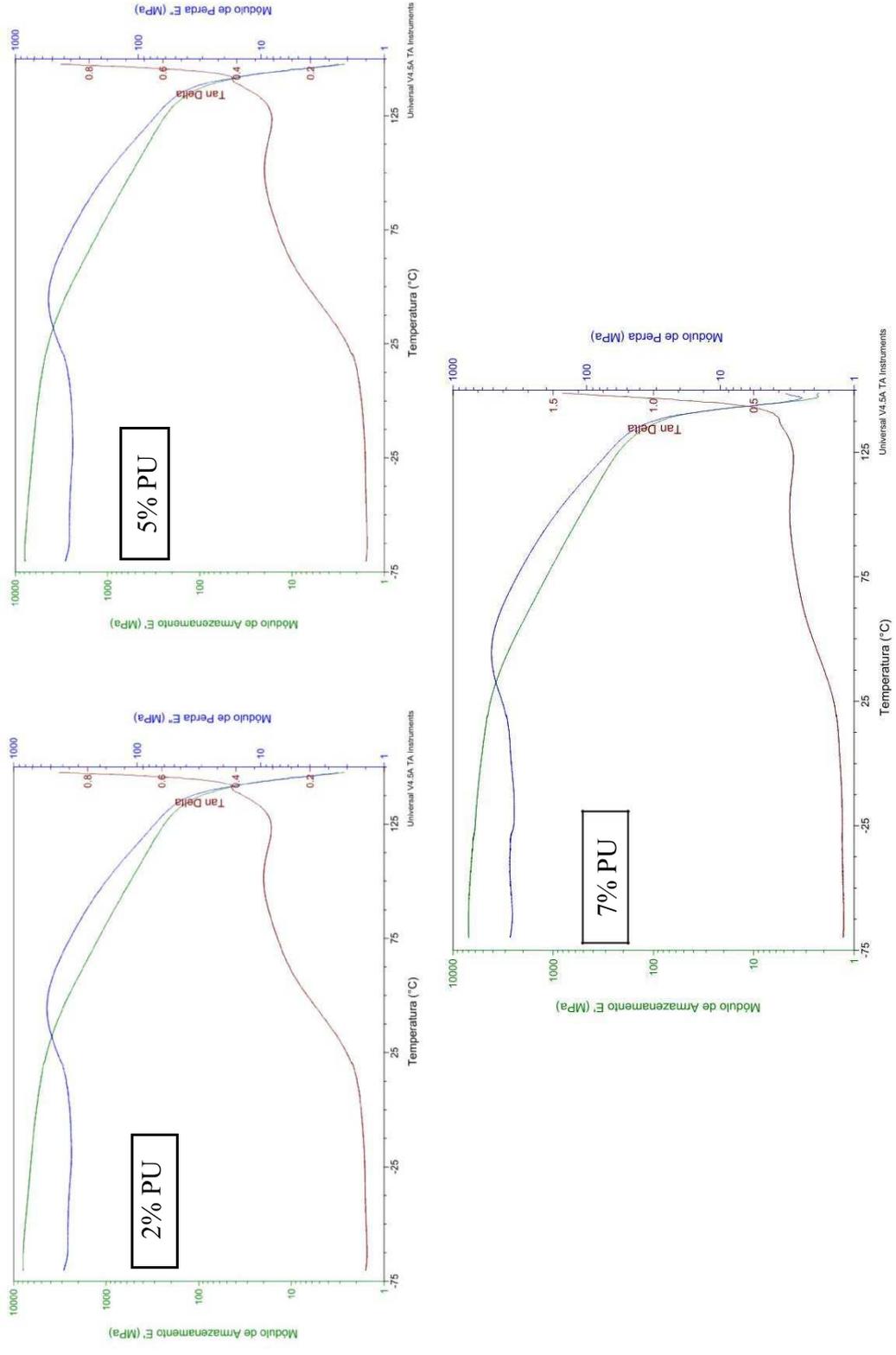
Resultados Módulo de Armazenamento (E')

Temperatura	PEAD + 2%PU	PEAD + 5%PU	PEAD + 7%PU
°C	MPa	MPa	MPa
20	4.794	4.753	4.464
30	4.156	4.032	3.908
40	3.422	3.276	3.178
50	2.678	2.539	2.453

Fonte: A autoria própria

O módulo de perda (E'') também apresenta queda gradual de 45°C a 133°C e queda brusca a partir de 133°C. Conforme estudos encontrados na fundamentação teórica, curvas de PEAD virgem apresentam picos de módulo de perda entre 45°C e 50°C (LIU et al., 2008; SALLEH et al., 2014), ou seja, comportamentos similares aos das amostras analisadas.

FIGURA 32 - Curvas DMA para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU)



Fonte: Autoria própria

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

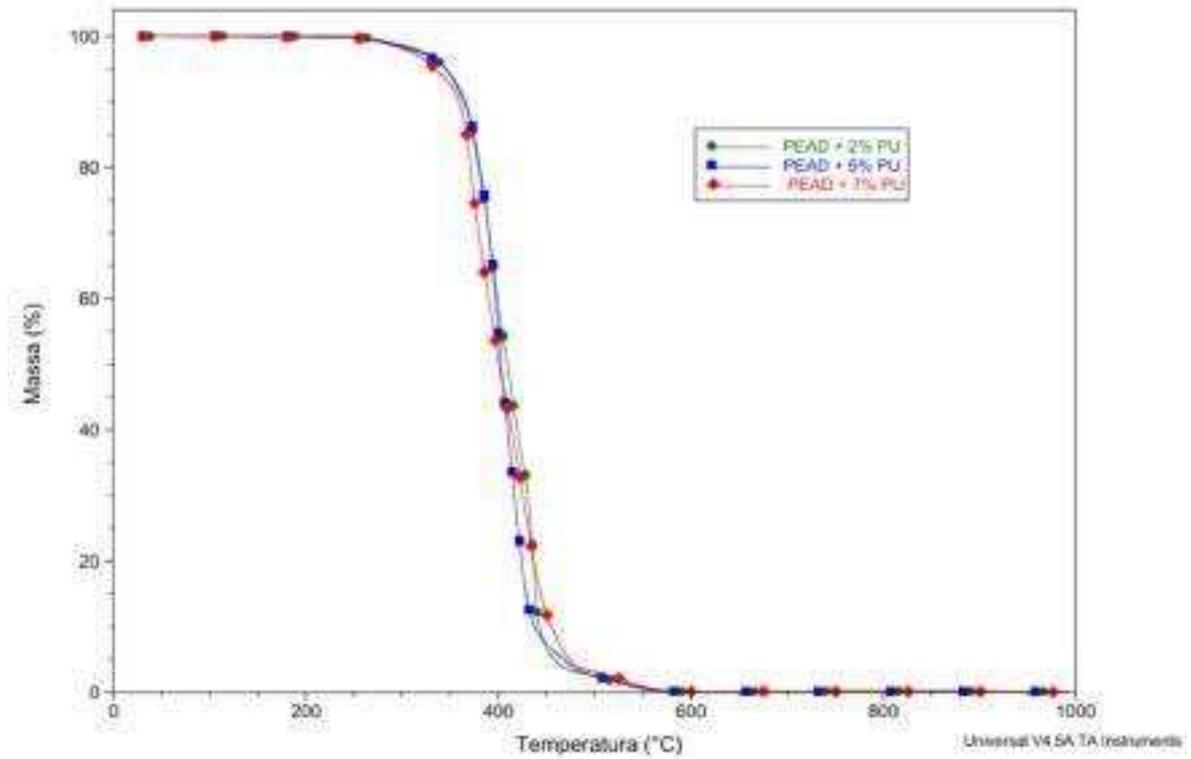
As curvas obtidas na análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*, sigla TGA) podem ser observadas nas figuras 33 para as amostras com presença de 2%, 5% e 7% de PU. É possível observar um comportamento de estabilidade térmica, sem perda de massa, da temperatura ambiente até temperatura próxima a 250°C para as três curvas.

A partir de 250° C, as amostras apresentam perda de massa até, aproximadamente, 350°C. Os materiais apresentaram considerável degradação térmica no intervalo de 350°C a 475°C, revelada pelos picos na curva da derivada (DTG) apresentada na figura 34. A partir dos 475°C até atingir a temperatura de 600°C todos os materiais analisados foram decompostos, não restando massa.

Vale notar que os três materiais apresentaram picos diferentes de temperatura máxima de perda de massa, evidenciado na figura 35: a amostra contendo 2% de PU no PEAD apresentou pico (DTG) de perda de massa na temperatura de 435°C; a amostra contendo 5% de PU apresentou pico da DTG em 400°C; e finalmente a amostra contendo 7% de PU apresentou pico da DTG em 370°C. Isso indica que a maior presença de PU na mistura influenciou nas temperaturas nas quais os materiais apresentaram maior perda de massa.

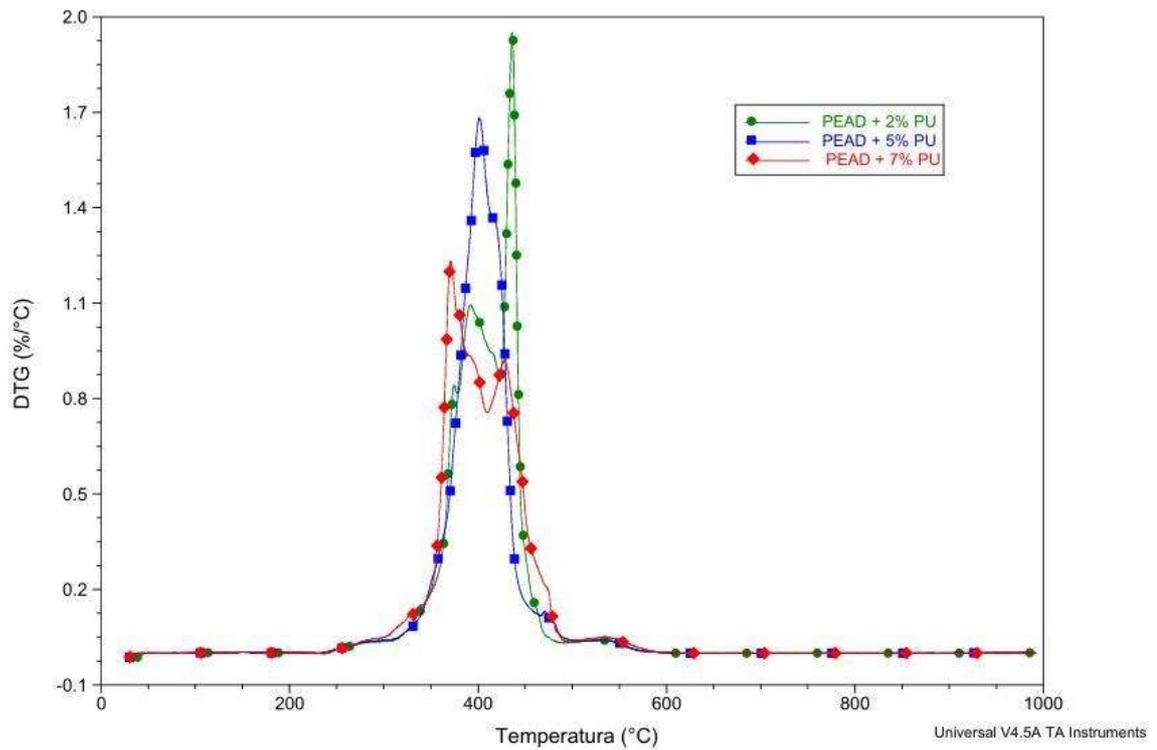
Comparando os resultados obtidos com a literatura, nota-se que o comportamento é diferente no que se refere à curva de perda de massa percentual em relação à temperatura. Estudos encontrados mostram que o PEAD virgem apresenta perda brusca de massa em temperaturas próximas a 450°C. Além disso, na literatura é relatado que o pico da derivada da perda de massa (DTG) para PEAD virgem é de 450°C a 500°C. (KANAGARAJ et al., 2007; LENZA; MERKEL; RYDAROWSKI, 2012; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006).

FIGURA 33 - Curvas TGA para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU)



Fonte: Autoria própria

FIGURA 34 - Curvas DTG para as três formulações (2%, 5% e 7% de PU)



Fonte: Autoria própria

5 ESTUDO DE CUSTO

Em relação aos custos para se reaproveitar o material foram realizados alguns cálculos. Os resultados indicaram que para se adquirir o moinho necessário à micronização e o jogo de facas consumível que deveria ser utilizado, seria preciso investir aproximadamente R\$ 160.000. Considerando que estes custos possam ser depreciados mensalmente pelo período de dez anos, por se tratar de maquinário, seria preciso que os custos de descarte excedessem R\$ 1.200 por mês para que o investimento compensasse.

No caso estudado, uma vez que são geradas aproximadamente 08 toneladas de resíduo por mês, ao custo de descarte de R\$ 50,00 por tonelada para enviar ao aterro, mais R\$ 2.000 por caminhão que transporta o material, o investimento se pagaria, considerando que o conjunto de facas durasse mais do que 09 meses em operação.

Vale ressaltar que cabem testes mais aprofundados para definir qual o limite do jogo de facas proposto até atingir-se o limite de uso, mas aponta-se um caminho mais viável de uso dos resíduos de PU, os quais atualmente são descartados pela indústria em aterro.

6 CONCLUSÕES

É possível utilizar o resíduo de poliuretano (PU) através do processo de injeção plástica, quando misturado ao polietileno de alta densidade (PEAD), para serem aproveitados no processo industrial.

Os ensaios mecânicos evidenciaram que os materiais contendo PU apresentaram propriedades mecânicas próximas as do PEAD virgem, principalmente em relação à flexão e tração. Inclusive, os resultados mostram que as deformações máximas melhoram quando há presença de poliuretano, indicando um material mais flexível quando tensionado. Porém, houve perda de propriedade de impacto, comparando qualquer das formulações com presença de PU com a de 100% PEAD (virgem). Assim, a viabilidade do material ficaria pendente de estudo, caso a aplicação exija resistência a esforços de impacto. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram observar que a adesão de interface entre os dois materiais não foi adequada, mas que o poliuretano ficou bem disperso na matriz de polietileno, após a injeção dos corpos de prova.

Foi possível observar que o comportamento térmico do material, mesmo com adição de até 7% do poliuretano moído ao PEAD, se manteve o mesmo, pois os resultados do DSC revelaram que as temperaturas de fusão e cristalização permaneceram inalteradas. As análises térmicas dinâmico-mecânicas apontaram comportamentos de módulos de elasticidade e de armazenamento iguais ao do material virgem. A análise por Termogravimetria, no entanto, indicou que ocorreu redução da temperatura de pico de perda de massa, ao adicionar o PU. Isto leva à recomendação de utilização de 7% de PU moído na matriz de PEAD, uma vez que seria o máximo percentual de reaproveitamento do material.

Finalmente, pode-se concluir que o resíduo de poliuretano não precisa ser descartado após seu processo produtivo, uma vez que há a possibilidade de reaproveitá-lo, dentro de um processo economicamente viável, ao misturá-lo a um termoplástico *commodity*, como o polietileno de alta densidade (PEAD), através de processo de injeção plástica, muito comum em indústrias que processam materiais poliméricos.

Algumas aplicações sugeridas para que o material possa ser reaproveitado incluem caixas plásticas, que não tenham necessidade de valores altos de propriedades mecânicas de impacto; e placas de piso do tipo injetado. Neste caso, para que todo o material gerado pudesse ser reaproveitado, seria necessária uma produção mensal de 114.300 unidades de uma peça com massa de 1,0 Kg cada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de testes com aumento do percentual de PU micronizado misturado à matriz de PEAD, com utilização de injetoras de maior capacidade térmica, quando houver possibilidade.
- Adição de pigmento no processo de injeção plástica do PU micronizado misturado à matriz de PEAD para avaliar se há diferença na cor da amostra gerada, comparada a uma amostra com o material virgem, ou seja, analisar se a presença de PU micronizado afeta a coloração do produto.
- Realização de testes com mistura do PU micronizado em outras matrizes poliméricas, tais como polipropileno, poliestireno, e utilização de agente compatibilizante para melhorar adesão na interface.
- Adição de aditivos ou outros componentes que estimulem a adesão de interface entre os materiais durante o processo de injeção plástica.
- Pesquisa de outros métodos de obtenção do PU micronizado, buscando alternativas de baixo custo para reduzir os custos de investimento.

REFERÊNCIAS

ALZERRECA, M. et al. Mechanical properties and molecular structures of virgin and recycled HDPE polymers used in gravity sewer systems. **Polymer Testing**, v. 46, p. 1–8, 2015.

ANJOS, A. DOS. **Análise da Variância**. Disponível em: <<http://www.est.ufpr.br/ce003/material/cap7.pdf>>. Acesso em: abr. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO. **Perfil 2015 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015.pdf>. Acesso em: mar. 2017.

BRASIL. Presidência da República. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.pdf**, 2010. Disponível em: <www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm> Acesso em: mar. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002**, Brasília: 2002.

BRASIL. Presidência da República. **Lei Federal nº 9605**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm>. Acesso em: mar. 2017

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. DOS; CLARO, N. Poliuretano: de travessieiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, p. 159–164, 2009.

CHEN, Y. et al. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. **Thermochimica Acta**, v. 586, p. 1–8, 2014.

COGSWELL, F. N. **Polymer Melt Rheology**. 5. ed. Cambridge: Woodhead Printing, 2003.

CREGUT, M. et al. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 8, p. 1634–3647, 2013.

DE ORY, I.; ROMERO, L. E.; CANTERO, D. Optimization of immobilization conditions for vinegar production. Siran, wood chips and polyurethane foam as carriers for *Acetobacter aceti*. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 547–555, 2004.

ESSABIR, H. et al. Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. **Journal of Bionic Engineering**, v. 12, n. 1, p. 129–141, 2015.

GADEA, J. et al. Lightweight mortar made with recycled polyurethane foam. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 9, p. 672–677, 2010.

GHOSH, A. Basics of Polymer Packaging. In: HAMILTON, C. (Ed.). **Technology of Polymer Packaging**. 1. ed. Munique: Carl Hanser Verlag, 2015. p. 1–18.

GRISWOLD, R. M. **Estudo experimental dos alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972, p. 24-48.

HOWARD, G. T. Polyurethane Biodegradation. In: SINGH, S. N. (Ed.). . **Microbial Degradation of Xenobiotics**. Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 371–394.

HULME, A. J.; GOODHEAD, T. C. Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, n. 1–3 SPEC, p. 322–326, 2003.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology, Gold Book**. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em: out. 2016.

JUNCO, C. et al. Durability of lightweight masonry mortars made with white recycled polyurethane foam. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1174–1179, 2012.

KANAGARAJ, S. et al. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15–16, p. 3071–3077, 2007.

KISSIN, Y. V. Educational Minimum: Manufacture, Structure, and Mechanical Properties of Polyethylene Resins. In: **Polyethylene End-Use Properties and their Physical Meaning**. Munich: Hanser. p. 1–33.

KUMAR, S.; PANDA, A. K.; SINGH, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 893–910, 2011.

LENZA, J.; MERKEL, K.; RYDAROWSKI, H. Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 12, p. 2581–2593, 2012.

LIU, H. et al. Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 12, p. 1891–1900, 2008.

LU, N.; OZA, S. A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 1651–1656, 2013.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. Chapter 1- Overview. In: **Composite Materials: Engineering and Science**. 2nd. ed. London, UK: Woodhead Publishing, 1999. p. 1–23.

MILLS, N. Polyurethane foams : processing and microstructure. In: **Polymer Foams Handbook**. Birmingham: Butterworth-Heinemann. p. 19–37.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 3–4, p. 538–547, 2006.

MU, M. et al. Shape stabilised phase change materials based on a high melt viscosity HDPE and paraffin waxes. **Applied Energy**, v. 162, p. 68–82, 2016.

MULINARI, D. R. et al. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317–321, 2009.

OBLAK, P. et al. Mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene. **Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series**, v. 7, n. Das 2015, p. 203–208, 2016.

OLIVEIRA, J. F. DE S. **Estudo da Influência da Configuração em Compósitos Poliméricos Híbridos**. Caicó. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

OTTO, G. P. et al. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers. **Composites Part B**, 2016.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 1, p. 1–9, 2005.

PLASTICSEUROPE. Plastics - the facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data. **PlasticsEurope**, p. 1–34, 2015.

PUIG, C. C. et al. Thermal characterization of the HDPE/LDPE blend (10/90) irradiated using γ -rays. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 9, p. 1466–1473, 2010.

RILEY, A. Basics of polymer chemistry for packaging materials. In: **Packaging technology: Fundamentals, materials and processes**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 262–286.

SALLEH, F. M. et al. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 259–266, 2014.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

SOMMERHUBER, P. F.; WELLING, J.; KRAUSE, A. Substitution potentials of recycled HDPE and wood particles from post-consumer packaging waste in Wood-Plastic Composites. **Waste Management**, v. 46, p. 76–85, 2015.

SU, J.; ZHANG, J. Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension. **Applied Surface Science**, 2015.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: mar. 2017.

WAN, C. et al. Effect of phase compatibility on the foaming behavior of LDPE/HDPE and LDPE/PP blends with subcritical CO₂ as the blowing agent. **The Journal of Supercritical**

Fluids, 2016.

WANG, S. et al. Evaluation of cooling property of high density polyethylene (HDPE)/titanium dioxide (TiO₂) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 120–127, 2015.

YANG, W. et al. Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 167–175, 2012.

YEMELE, M. C. N. et al. Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 1, p. 131–137, 2010.

ZAIN, N. M.; ROSLIN, E. N.; AHMAD, S. Preliminary study on bio-based polyurethane adhesive / aluminium laminated composites for automotive applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2016.

ZEVENHOVEN, R. **Treatment and disposal of polyurethane wastes: options for recovery and recycling**. Environmental Protection. **Anais...** Espoo: Ekokem Oy Ab, 2004.

ZHANG, L. et al. Composites : Part A Thermal , mechanical and electrical properties of polyurethane / (3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized graphene / epoxy resin interpenetrating shape memory polymer composites. **Composites Part A**, v. 90, p. 286–295, 2016.

ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; AHMAD BHATTI, I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 8, p. 675–692, 2007.

