

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – SOROCABA**

**CHRISTIAN CAMILO CUELLO BARRIOS**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA EM BLENDS DE  
POLIETILENO E POLIPROPILENO RECICLADOS PROVENIENTES DE  
EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS (REEE)**

Sorocaba  
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – SOROCABA**

**CHRISTIAN CAMILO CUELLO BARRIOS**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA EM BLENDS DE  
POLIETILENO E POLIPROPILENO RECICLADOS PROVENIENTES DE  
EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS (REEE)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção do *campus* Sorocaba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba  
2019

CUELLO BARRIOS, CHRISTIAN CAMILO

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA EM  
BLENDAS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO RECICLADOS  
PROVENIENTES DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS (REEE)  
/ CHRISTIAN CAMILO CUELLO BARRIOS. -- 2019.

98 f. : 30 cm.

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

Orientador: Jane Maria Faulstich de Paiva

Banca examinadora: Virgínia Aparecida da Silva Moris, Maria Lúcia  
Pereira Antunes

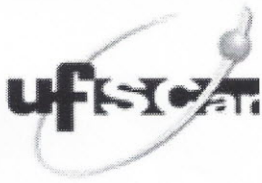
Bibliografia

1. Economia circular. 2. gestão de resíduos. 3. compósitos poliméricos.  
I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências em Gestão e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Christian Camilo Cuello Barrios, realizada em 18/11/2019:

---

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva  
UFSCar

---

Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes Silva  
UNESP

---

Profa. Dra. Virgínia Aparecida da Silva Moris  
UFSCar

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Carmen Edith e Adalberto José,  
motivação diária da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por esta oportunidade maravilhosa, por cuidar de mim enquanto estive longe de casa, por me dar as forças necessárias durante todo este tempo.

À minha família, por todo o amor e confiança, força e carinho que me fortaleceram para fazer o melhor de mim.

À Cindy Marcela pelo amor e companhia na luta deste sonho junto comigo.

À minha orientadora, Jane, muito obrigado pela confiança, orientação, apoio e compreensão demonstrados.

À Virgínia e Maria Lúcia pela amizade, incentivo e aportes na minha formação profissional.

Às amigas que surgiram ao longo do mestrado; Mariane, Olivia, Amanda, Oswaldo, Juan, Natalia, Meire, Karen e demais amigos pelos bons momentos de distração e de estudos. Todos vocês fizeram amigável e agradável a estadia fora de casa.

À Cristina Belli e ao Sinctronics pelos materiais fornecidos, equipamentos disponíveis e auxílio na execução das análises para o bom desenvolvimento do projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção – Sorocaba (Erika e Felipe) por todo o suporte administrativo e a disposição para me ajudar durante o mestrado.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo apoio financeiro sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

BARRIOS, Christian Cuello. Utilização de resíduos da indústria calçadista em blendas de polietileno e polipropileno reciclados provenientes de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2019.

Há alguns anos, a produção, o consumo e a taxa de geração de resíduos sólidos plásticos (RSP) aumentaram consideravelmente. Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) se enquadram na categoria de alto valor e periculosidade, não sendo adequado descartá-los em aterros devido à inviabilidade econômica e ambiental. Por outro lado, os tecidos e borrachas gerados pela indústria calçadista, são encaminhados aos aterros devido à dificuldade de reintrodução nos processos produtivos. Assim, o presente trabalho envolveu o desenvolvimento de compósitos poliméricos com a incorporação em distintas proporções (10 e 20%) de resíduo de tênis (RT) na blenda de Polietileno (PE) e Polipropileno (PP) reciclados provenientes de REEE, compatibilizados com Anidrido Maleico (AM). Os materiais foram moldados pelo método de extrusão-injeção e a mistura com melhores propriedades mecânicas também foi moldada pelo método de compressão a quente, com a intenção de comparar e escolher o método mais adequado de moldagem. Para isto, as misturas desenvolvidas foram caracterizadas através de ensaios mecânicos (flexão, tração, impacto e dureza), análise Termogravimétrica (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV). A mistura que apresentou melhores propriedades mecânicas utilizou 10% de RT, 6% de AM e PP/PE em igual proporção, melhorando a resistência à flexão e tração em comparação às propriedades dos polímeros PE e PP isolados. Foi observado aumento na resistência ao impacto devido à adição de RT e AM. Através da análise térmica foi observado que a incorporação do RT na blenda PE/PP praticamente não ocasionou alteração na temperatura de fusão. Neste sentido, a incorporação do RT na blenda PE/PP demonstrou resultados satisfatórios, viabilizando a reciclagem destes três diferentes resíduos, promovendo a possibilidade de reinserção no ciclo produtivo e fornecendo informações para o desenvolvimento de novos produtos na direção da economia circular.

Palavras-chave: Blendas, compósitos poliméricos, polietileno reciclado, polipropileno reciclado, economia circular, REEE, gestão de resíduos.

## ABSTRACT

A few years ago, a considerable increase occurred in the production, the consumption, and the generation rate of solid plastic waste (RSP). Waste electrical and electronic equipment (WEEE) falls into the category of high value and hazardousness, which is not appropriate to be disposed in landfills due to economic and environmental unfeasibility. On the other hand, fabrics and rubbers generated by the footwear industry are sent to landfills due to the difficulty of reintroduction in the production processes. In this context, the goal of the present work was the development of polymeric composites with the incorporation of different contents (10 and 20 wt%) of tennis residue (TW) in the recycled Polyethylene (PE) and Polypropylene (PP) blend from WEEE, compatibilized with Maleic Anhydride (MA). The materials were molded by extrusion-injection, and the composition with the best mechanical properties was also molded by hot compression, aiming to compare both molding methods and choose the more suitable productive method. For this, the developed mixtures were characterized by mechanical tests (flexural, tensile, impact and hardness), thermogravimetric analysis (TGA / DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The mixture with the best mechanical properties used 10% TW, 6% MA and PP/PE in equal proportion, improving both the flexural and the tensile strengths compared to the properties of untreated PE and PP polymers. An improvement in the impact resistance was observed due to the addition of TW and MA. Through thermal analysis, it was observed that the incorporation of TW in the PE/PP blend practically did not change the melting temperature. In this sense, the incorporation of TW into the PE/PP blend has shown satisfactory results, enabling the recycling of these three different wastes, while promoting the possibility of their reinsertion the productive process and providing information to allow the development of new products in the direction of the circular economy.

Keywords: Blends, polymer composites, recycled polyethylene, recycled polypropylene, circular economy, WEEE, waste management.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hierarquia de gestão de resíduos estabelecida pela UE.....	15
Figura 2 - Faturamento da indústria Elétrica e Eletrônica (R\$ bilhões) .....	20
Figura 3 - Evolução do comércio, consumo e produção mundial de calçados (bilhões de pares) .....	22
Figura 4 - Sistemas comparativos: Economia linear vs. Economia circular .....	24
Figura 5 - Sistema representativo da economia circular (EC).....	25
Figura 6 - Diferentes rotas para gerenciamento de resíduos plásticos.....	28
Figura 7 - Esquema da reciclagem mecânica convencional.....	29
Figura 8 - Esquema de obtenção do polipropileno (PP). .....	32
Figura 9 - Esquema de obtenção do polietileno (PE). .....	33
Figura 10 - Fotografia do: a) PE reciclado, b) PP reciclado e c) resíduo de tênis (RT) moído	38
Figura 11 - Corpos de provas injetados com a matriz de PE/PP fixa: (a) B0RT-3AM/50-50, (b) C10RT-3AM/50-50, (c) C10RT-6AM/50-50 e (d) C20RT-6AM/50-50.....	40
Figura 12 - Corpos de provas injetados com a proporção AM/RT fixa: (a) B10RT-6AM/0-100, (b) C10RT-6AM/25-75, (c) C10RT-6AM/75-25 e (d) B10RT-6AM/100-0 .....	41
Figura 13 - Fotografias: (a) prensa hidráulica com aquecimento e (b) os moldes utilizados na moldagem das placas por compressão a quente.....	42
Figura 14 - Fotografias de placas dos compósitos moldados para, posteriormente, serem cortados corpos de prova para (a) ensaios de flexão e (b) ensaios tração e impacto. ....	43
Figura 15 - Fotografias dos corpos de prova para (a) ensaio de flexão e (b) impacto.....	43
Figura 16 - Fotografias do: (a) medidor de umidade; (b) medidor de índice de fluidez.....	44
Figura 17 - Fotografias do: (a) equipamento; (b) corpo de prova em ensaio de flexão.....	45
Figura 18 - Fotografia do: (a) Equipamento; (b) Corpo de prova em ensaio de tração. ....	46
Figura 19 - Fotografias do: (a) equipamento; (b) corpo de prova na garra.....	47
Figura 20 - Fotografias do: (a) durômetro; (b) Corpo de prova ensaiado. ....	47
Figura 21 - Fotografias do: (a) MEV; (b) porta amostras .....	49
Figura 22 - Fotografias: (a) equipamento de TG; (b) porta amostras. ....	49
Figura 23 - Fotografias: (a) equipamento de DSC; (b) porta amostras.....	50
Figura 24 - Gráfico do ensaio do índice de fluidez.....	52
Figura 25 - Corpos de provas de matriz PE/PP fixa (a) antes e (b) após ensaios de flexão.....	53
Figura 26 - Corpos de provas de matriz AM/RT fixa (a) antes e (b) após ensaios de flexão ..	53

Figura 27 - Resultados de (a) resistência máxima à flexão e (b) módulo de elasticidade dos compósitos moldados. ....	55
Figura 28 - Corpos de provas de matriz PE/PP fixa (a) antes e (b) após os ensaios de tração	57
Figura 29 - Corpos de provas de matriz AM/RT fixa (a) antes e (b) após os ensaios de tração .....	58
Figura 30 - Gráfico de: (a) resistência a tração; (b) deformação até ruptura e; (c) módulo de elasticidade. ....	59
Figura 31 - Corpos de prova de matriz PE/PP fixa injetados para os ensaios de impacto Izod (a) antes, (b) entalhados e (c) após ensaio. ....	61
Figura 32 - Corpos de prova de matriz AM/RT fixa injetados para os ensaios de impacto Izod (a) antes, (b) entalhados e (c) após ensaio. ....	62
Figura 33 - Gráfico de resistência ao impacto das diferentes configurações da matriz PE/PP.	63
Figura 34 - Ensaio de dureza Shore D realizado nas blendas .....	65
Figura 35 - Micrografias da fratura do corpo de prova do PP: (a) aumento de 50x (b) aumento de 200x; e da fratura do corpo de prova do PE: (c) aumento de 50x e (d) aumento de 200x. .....	67
Figura 36 - Análise de EDS dos corpos de prova do (a) PP reciclado e (b) PE reciclado .....	68
Figura 37 - Imagem de MEV das fraturas dos corpos de prova com aumento de 50x e 200x de (a) B0RT-3AM/50-50, (b) C10RT-3AM/50-50, (c) C10RT-6AM/50-50 e (d) C20RT-6AM/50-50. ....	69
Figura 38 - Curvas da análise de TG do PP, PE e dos compósitos com AM e RT. ....	71
Figura 39 - Curvas de DTG do PP, PE e dos compósitos contendo AM e RT. ....	72
Figura 40 - Gráficos das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial do PE/PP reciclado e as composições das blendas. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Geração e coleta de REEE por continente.....	20
Tabela 2 - Métodos de reciclagem de plásticos.....	28
Tabela 3 - Temperatura de processamento e aplicações de alguns polímeros termoplásticos.	31
Tabela 4 - Principais características e propriedades do PEBD, PELBD e PEAD.....	34
Tabela 5 - Formulação dos materiais moldados, blendas e compósitos .....	41
Tabela 6 - Resultados do ensaio de índice de fluidez e desvio padrão (10 amostras) .....	51
Tabela 7 - Média e desvio padrão de propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de flexão de cada tipo de material moldado.....	54
Tabela 8 - Média e desvio padrão de propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração de cada tipo de blenda.....	58
Tabela 9 - Média e desvio padrão dos resultados do ensaio de impacto Izod dos corpos de prova. ....	62
Tabela 10 - Resultados obtidos no ensaio de dureza Shore D das blendas preparadas por moldagem e extrusão. ....	65
Tabela 11 - Resultados do análise de variância (ANOVA) para os ensaios mecânicos .....	66
Tabela 12 - Resultados da análise de TG/DTG com Temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura máxima (Tmáx) do PE/PP com e sem carga.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>AM</b>	Anidrido maleico
<b>ANOVA</b>	<i>Analysis of variance</i> - Análise de variância
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade Americana de Testes e Materiais
<b>DSC</b>	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> - Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>DTG</b>	<i>Derivative Thermogravimetric</i> - Termogravimetria Derivada
<b>EC</b>	Economia Circular
<b>EDS</b>	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - Espectroscopia por dispersão em energia
<b>EEE</b>	Equipamento Eletroeletrônico
<b>EVA</b>	<i>Ethylene-vinyl acetate</i> - Etileno Acetato de Vinila
<b>ISO</b>	<i>Internacional Organization for Standardization</i> - Organização Internacional para Padronização
<b>MAPP</b>	<i>Maleic Anhydride-grafted Polypropylene</i> - Polipropileno enxertado com anidrido maleico
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>Mt</b>	Milhões de toneladas métricas
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de Baixa Densidade
<b>PEEK</b>	<i>Polyether ether ketone</i> – Poli(éter- éter-cetona)
<b>PEK</b>	<i>Polyetherketone</i> – Poli(éter-cetona)
<b>PNRS</b>	Política Nacional de Resíduos Sólidos
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPS</b>	<i>Polyphenylene sulfide</i> – Poli(sulfeto de fenileno)
<b>PSW</b>	<i>Plastic Solid Waste</i> - Resíduos Sólidos de Plástico
<b>REEE</b>	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos
<b>RSP</b>	Resíduos Sólidos Plásticos
<b>TGA</b>	<i>Thermogravimetric Analysis</i> - Termogravimetria
<b>RPC</b>	Resíduos Pós-consumo
<b>RPI</b>	Resíduos Pós-industriais
<b>RT</b>	Resíduo de tênis
<b>T<sub>i</sub></b>	Temperatura inicial
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura final
<b>T<sub>g</sub></b>	T <sub>glass</sub> : Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>m</sub></b>	T <sub>melt</sub> : Temperatura de fusão cristalina
<b>UE</b>	União Europeia

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS .....	19
3.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA .....	22
3.3 ECONOMIA CIRCULAR, LOGÍSTICA REVERSA E PNRs .....	24
3.3.1 Gerenciamento de resíduos .....	27
3.3.2 Reciclagem Mecânica .....	29
3.4 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS .....	30
3.4.1 Polipropileno .....	32
3.4.2 Polietileno .....	33
3.5 AGENTES DE ACOPLAMENTO .....	34
3.6 BLENDS POLIMÉRICAS .....	35
3.7 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	36
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	38
4.1 MATERIAIS .....	38
4.2 MÉTODOS .....	39
4.2.1 Moldagem dos compósitos extrusão – injeção. ....	39
4.2.2 Moldagem dos polímeros por compressão a quente. ....	42
4.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ .....	44
4.4 ENSAIOS MECÂNICOS .....	44
4.4.1 Ensaio de Flexão .....	45
4.4.2 Ensaio de Tração .....	46
4.4.3 Ensaio de Impacto Izod .....	46
4.4.4 Ensaio de Dureza .....	47
4.4.5 Análises de variância (ANOVA) .....	48
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	48
4.6 TERMOGRAVIMETRIA (TG) .....	49
4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	50
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	51
5.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ .....	51

5.2 ENSAIOS MECÂNICOS.....	53
5.2.1 Ensaio de Flexão.....	53
5.2.2 Ensaio de Tração .....	57
5.2.3 Ensaio de Impacto .....	61
5.2.4 Dureza.....	64
5.2.5 Análises de variância (ANOVA) .....	66
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	67
5.4 TERMOGRAVIMETRIA .....	71
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	74
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>
APÊNDICE A.....	88
APÊNDICE B.....	91
APÊNDICE C.....	94
APÊNDICE D.....	96
APÊNDICE E.....	97

## 1 INTRODUÇÃO

Os plásticos estão presentes em quase todos os âmbitos da nossa sociedade, pois são materiais usados em inúmeros produtos e aplicações incluindo brinquedos, móveis, utensílios de cozinha, edificações, calçados, equipamentos eletroeletrônicos, automóveis entre outros. Atualmente, não é de surpreender que muitos objetos utilizados no nosso cotidiano sejam de plástico, pois é um material muito versátil e de baixo custo. A crescente expansão no uso de plásticos, tornou este tipo de indústria a mais desenvolvida e crescente do mundo. Em 2018, por exemplo, a produção mundial de matérias-primas plásticas registrou uma produção de 359 milhões de toneladas (Mt), 11 milhões a mais do que em 2017, sendo a China o maior produtor, com mais de 30% da produção mundial (PLASTICSEUROPE, 2019).

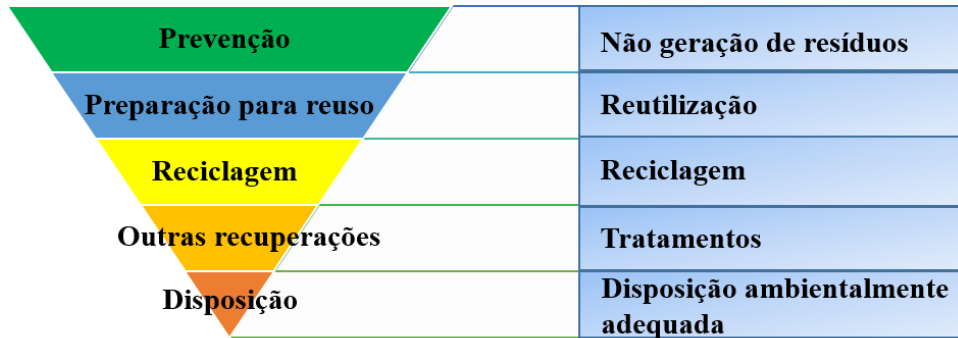
Assim, nos últimos anos, a produção, o consumo e a taxa de geração de resíduos sólidos plásticos (RSP) aumentaram consideravelmente. Alguns números mostram que na Europa, em 2018, mais de 75,8% dos resíduos plásticos pós-consumo foram descartados principalmente dos setores de embalagens, construção civil, automotivo, elétrico e eletrônico, atingindo 29,1 milhões de toneladas. Em 2017, foram recolhidos mais de 8,4 milhões de toneladas de resíduos plásticos para serem reciclados dentro ou fora da União Europeia (UE) e, pela primeira vez, mais resíduos de plásticos foram reciclados do que outros tipos de resíduos (PLASTICSEUROPE, 2018). De 2006 a 2018, o volume de resíduos plásticos coletados e enviados para reciclagem aumentou de 4,7 Mt até 9.4 Mt, a recuperação de energia aumentou de 7,0 Mt até 12.4 Mt e o descarte de resíduos plásticos em aterros diminuiu de 12,9 Mt até 7,2 Mt (PLASTICSEUROPE, 2019).

Apesar dos números positivos em termos de reciclagem, o pequeno volume de resíduos plásticos enviados a processos de reciclagem quando comparado ao grande volume de produção, continua sendo um problema global. Os custos crescentes e a redução de áreas disponíveis nos aterros estão incentivando opções alternativas para a eliminação ou decréscimo do RSP. Porém, os incentivos econômicos para reciclar são menos favoráveis, especialmente quando o descarte de resíduos em aterros é relativamente barato quando comparado aos processos de reciclagem. Por isto, há necessidade de desenvolver diferentes estratégias, por exemplo, aumentar a consciência coletiva dos cidadãos e o apoio de políticas nacionais para a reciclagem de resíduos (PLASTICSEUROPE, 2019).

No caso da política europeia de reciclagem, que é reconhecida como uma das mais avançadas do mundo, e a sua Diretiva 2008/98/CE que estabelece os conceitos básicos e as

definições relacionadas à gestão de resíduos (DIRECTIVA 2008/98/EC, 2008). A política de resíduos impuseram a chamada hierarquia de gestão de resíduos nos estados membros da UE, com instrumentos que visam estabelecer uma trajetória para eliminar o descarte de resíduos e reduzir o desperdício por meio da reutilização e reciclagem como representado na Figura 1.

Figura 1 - Hierarquia de gestão de resíduos estabelecida pela UE



Fonte: Adaptado da DIRECTIVA 2008/98/EC (2008).

Seguindo essa tendência, o Brasil instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) através da Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 (BRASIL, 2012). A PNRS reúne um conjunto de princípios, instrumentos, diretrizes, metas e ações visando a gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos, incluindo a obrigatoriedade da logística reversa para os resíduos, cujo objetivo é continuar o ciclo de vida de um material, incluindo os responsáveis e corresponsáveis envolvidos neste ciclo. Portanto, as empresas que criam produtos são responsáveis por encontrar alternativas para o fim da vida útil dos produtos, o governo é corresponsável por regular e recolher o material e os usuários são corresponsáveis pelo correto descarte dos seus resíduos, esse conjunto de atribuições é entendida no Brasil como responsabilidade compartilhada.

Para que a logística reversa cumpra o seu papel econômico e ambiental, torna-se necessário avaliar de forma ampla a viabilidade econômica e os benefícios ambientais em contraposição aos impactos causados pela coleta, transporte e restituição dos resíduos ao setor industrial (reciclagem). Para mitigar essa problemática devem ser considerados prioritários o desenvolvimento contínuo de tecnologias para reciclagem e recuperação de materiais, investimento em infraestrutura, estabelecimento de mercados viáveis e a participação da indústria, governo e consumidores (MARIS et al., 2018).

A determinação dos métodos adequados de processamento, os tipos e as quantidades de resíduos a serem reciclados é uma decisão importante a nível operacional para o planejamento



dos sistemas de reciclagem (ILGIN; GUPTA, 2010). As decisões a nível operacional devem ser tomadas considerando a natureza complexa e, muitas vezes, a procedência desconhecida dos resíduos, cujo conteúdo pode variar de acordo com seu estado atual e tipo de plástico.

De forma geral, a fração plástica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é uma mistura de diferentes tipos de plásticos, composta principalmente de polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS), policloreto de vinil (PVC) e plásticos de polietileno tereftalato (PET) (MIANDAD et al., 2017). O polietileno (PE) é o material mais abundante nos resíduos plásticos descartados (ONWUDILI; INSURA; WILLIAMS, 2009).

A preparação de misturas de polímeros provenientes de materiais recuperados tornou-se um tema de interesse, pois podem atender requisitos específicos de processamento e desempenho que não são atendidos por um único componente, melhorando assim as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros descartados (MOURAD, 2010; SURESH; MOHANTY; NAYAK, 2019).

Diversas misturas de polímeros têm sido estudadas e na literatura estão disponíveis vários dados sobre a compatibilidade (ROBESON, 2014) (YIN et al., 2015). Estas podem ser compostas, por exemplo, de misturas termoplástico-termoplástico (BRUGGEN et al., 2016; GUG; SOBKOWICZ, 2016; KONG et al., 2016), misturas termoplástico-borracha (BANERJEE; BHOWMICK, 2016; DATTA, 2016; HAWORTH; CHADWICK; CHEN, 2016), misturas termoplástico-termorrígido (YAO et al., 2015), misturas de borracha-termorrígido (SOARES; LIVI, 2016; XIA et al., 2014), misturas de polímeros e fibras (KARGER-KOCSIS; MAHMOOD; PEGORETTI, 2015; MUNI et al., 2014) e misturas de reforços não metálicos com termoplásticos (ZHENG et al., 2009).

O problema surge quando um tipo particular de polímero misturado com outro diminui drasticamente a qualidade da mistura, resultando em grandes desvios nas propriedades mecânicas (tração, impacto e flexão) e térmicas. Para melhorar as propriedades das misturas ou blendas poliméricas imiscíveis, alguns tipos de aditivos e reagentes denominados agentes de acoplamento podem ser usados para promover a miscibilidade da blenda, diminuindo a tensão interfacial. Dentre os agentes de acoplamento, o anidrido maleico (AM) é um dos mais utilizados (KATE; BASAVARAJU, 2018; OLIVEIRA et al., 2014; OLIVEIRA; MORAIS; MONTE, 2019)

Neste contexto, este estudo buscou desenvolver compósitos poliméricos usando duas das principais causas de problemas ambientais referentes aos RSP que são os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) e os resíduos de calçados. O primeiro representa cerca

de 30 a 50 milhões de toneladas de resíduos eliminadas por ano, representando a fonte de resíduos com a maior taxa de crescimento anual, equivalente a 3-5% (CUCCHIELLA et al., 2015). E o segundo se enquadra nos 22 bilhões de pares de calçados produzidos mundialmente, dos quais menos de 5% são reutilizados ou reciclados (LEE; RAHIMIFARD, 2012).

A avaliação das propriedades mecânicas, microscópicas e térmicas dos compósitos permitem determinar as possibilidades de reaproveitamento da incorporação de resíduos de tênis (RT) com anidrido maleico (AM) em blendas de Polietileno (PE) e Polipropileno (PP) reciclados. Além disso, permitem comparar resultados de distintos processos de moldagem facilitando novas aplicações destes plásticos reciclados na indústria.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Reaproveitar os polímeros de Polietileno (PE) e Polipropileno (PP) reciclados provenientes do processo de reciclagem de REEE, na obtenção de blendas, e incorporar resíduos de tênis (RT) com anidrido maleico (AM), a fim de avaliar propriedades mecânicas, microscópicas e térmicas do material desenvolvido; além de comparar os resultados da mistura com melhores propriedades termomecânicas por meio de distintos métodos (extrusão-injeção e compressão a quente), visando contribuir com informações para o aumento na utilização de plásticos reciclados na indústria.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir as condições de moldagens adequadas para a blenda de PE e PP reciclados e resíduos de tênis através dos processos de extrusão-injeção e por compressão a quente.
- Avaliar e comparar os comportamentos mecânicos dos materiais moldados, utilizando os ensaios mecânicos (tração, flexão, impacto e dureza) e análises de variância (ANOVA) nas amostras com distintas proporções de PE e PP reciclados contendo resíduos de tênis (RT).
- Examinar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a morfologia e estrutura dos materiais, visualizando a região da fratura em diferentes ampliações dos corpos de prova após do ensaio de impacto e analisando as deformações ocorridas.
- Analisar as propriedades térmicas por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais moldados, com intuito de avaliar a estabilidade e degradação térmicas das blendas contendo distintas proporções dos polímeros (PE e PP) reciclados e resíduos de tênis (RT).
- A partir dos resultados de ensaios e análises realizadas, determinar a composição e o processo de moldagem mais viável, revelando as melhores propriedades mecânicas e térmicas visando fornecer parâmetros iniciais para futuras aplicações em escala industrial.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS.

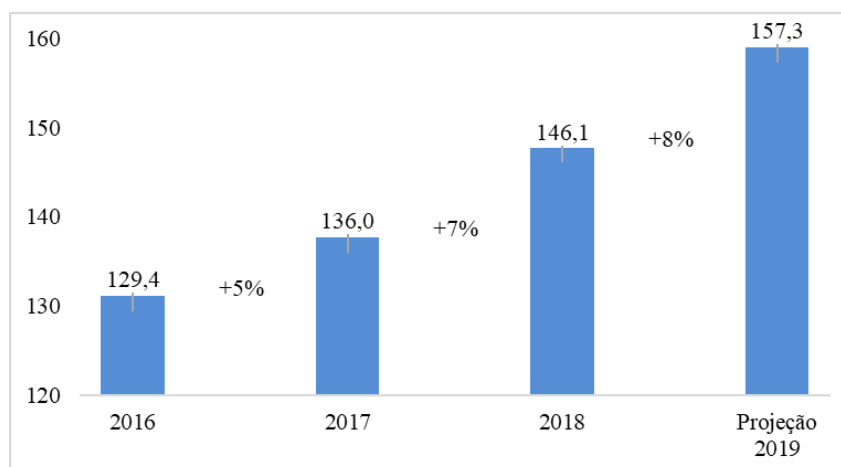
De acordo com ABDI (2013), os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) são todos aqueles produtos cujo funcionamento depende do uso de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos. Eles podem ser divididos em quatro categorias amplas:

- Linha branca: refrigeradores e congeladores, fogões, lavadoras de roupa e de louça, ar condicionado;
- Linha marrom: monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS, equipamentos de áudio, filmadoras;
- Linha azul: batedeiras, liquidificadores, ferros elétricos, furadeiras, secadores de cabelo, espremedores de frutas, aspiradores de pó, cafeteiras;
- Linha verde: computadores (*desktop e laptop*), acessórios de informática, tablets e telefones celulares.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica Eletrônica, ABINEE (2019) a produção industrial do setor de equipamentos eletroeletrônicos sempre está procurando inovar, trazer e mostrar novidades para os consumidores. Para o ano de 2019, o setor espera um crescimento de 8% no faturamento do setor eletroeletrônico, alcançando assim R\$ 157,3 bilhões (R\$ 11,2 bilhões mais em relação ao 2018), conforme Figura 2. Também é prevista uma elevação de 7% na produção com respeito ao ano anterior, onde os maiores acréscimos na indústria eletrônica foram os segmentos de bens de consumo, especialmente das áreas de informática e de utilidades domésticas, cujos acréscimos dos respectivos faturamentos foram de 14% e 10%.

Ao fim de sua vida útil e esgotando todas as possibilidades de reparo, atualização ou reuso, os EEE passam a ser considerados como resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), também conhecidos como “lixo eletrônico” ou *e-waste* na língua inglesa. O processamento de REEE é um problema crescente e um desafio global devido ao aumento da produção e comercialização de EEE, além da velocidade com que esses dispositivos se tornam obsoletos, razão pela qual tem ocorrido um aumento na geração nos últimos anos em todo o mundo (DIAS et al., 2018). Os REEE representam a maior fonte de resíduos sólidos urbanos com a maior taxa de crescimento por ano, cerca de 30 a 50 milhões de toneladas de REEE são eliminadas, com uma taxa de crescimento anual estimada de 3 a 5% (CUCCHIELLA et al., 2015).

Figura 2 - Faturamento da indústria Elétrica e Eletrônica (R\$ bilhões)



Fonte: Adaptado de ABINEE (2019).

A quantidade global de geração de lixo eletrônico em 2016 foi de aproximadamente 44,7 milhões de toneladas métricas (Mt), ou 6,1 kg por habitante. Estima-se que, em 2019, a geração mundial de lixo eletrônico ultrapasse 49 milhões de toneladas. Além disso, espera-se um crescimento da quantidade de lixo eletrônico para 52,2 Mt para 2021, com uma taxa de crescimento anual de 3 a 4% (BALDE et al., 2017).

Tabela 1 - Geração e coleta de REEE por continente.

INDICADOR	África	América	Ásia	Europa	Oceania
<b>Quant. de Países na região</b>	53	35	49	40	13
<b>Quant. de habitantes (Milhões)</b>	1,174	977	4,364	738	39
<b>Quant. de REEE por habitante (Kg/h)</b>	1,9	11,6	4,2	16,6	17,3
<b>Quant. de REEE gerado (Mt)</b>	2,2	11,3	18,2	12,3	0,7
<b>Quant. de REEE coletada para reciclagem (Mt)</b>	0,004	1,9	2,7	4,3	0,4
<b>% da geração Global</b>	0	17	15	35	6

Fonte: Adaptado de BALDE et al. (2017)

A Tabela 1 mostra que em 2016, a maior parte do lixo eletrônico foi gerado na Ásia com cerca de 18,2 Mt e 4,2 kg por habitante. Oceania gerou a maior quantidade para cada habitante com 17,3 Kg/h, mas gerou a menor quantidade de lixo eletrônico no mundo. O continente europeu, incluindo a Rússia, gerou uma quantidade de lixo eletrônico por habitante comparável

à Oceania (16,6 Kg/h); no total, toda a região gerou 12,3 Mt, e cerca de 4,3 Mt de lixo eletrônico foi coletado para ser reciclado, mostrando a maior taxa de coleta regional. Todo o continente africano gerou 2,2 Mt de lixo eletrônico.

No mesmo período as Américas geraram 11,3 Mt de lixo eletrônico: 7 Mt para a América do Norte, 3 Mt para a América do Sul e 1,2 Mt para a América Central. Na América Latina, foram estimados 4,2 Mt de lixo eletrônico, com uma média de 7,1 kg/h. Os países com a maior geração de lixo eletrônico foram: Brasil 1,5 Mt, México 1 Mt e Argentina 0,4 Mt (BALDE et al., 2017).

Os REEE geralmente contêm materiais valiosos, bem como alguns componentes perigosos, que podem gerar benefícios econômicos e ambientais se forem reciclados adequadamente. Apresentam em sua composição metais, vidros, cerâmicas, plásticos, placas de circuito e aditivos perigosos e tóxicos (BEIGBEDER et al., 2013; NOWAKOWSKI; MRÓWCZYŃSKA, 2018; XU et al., 2018). Além do valor econômico existente nos REEE, há sérias preocupações sobre o manuseio inseguro desses equipamentos, o que resulta em danos à saúde humana e ao meio ambiente. Por exemplo, há problemas com a queima a céu aberto e banhos de ácido sendo usados para recuperar materiais valiosos de componentes eletrônicos, que expõem os trabalhadores a substâncias nocivas. Essas práticas podem expor os trabalhadores a altos níveis de contaminantes, como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênico, o que pode levar a efeitos irreversíveis à saúde, incluindo câncer, abortos espontâneos, danos neurológicos e diminuição do quociente de inteligência (US EPA, 2019).

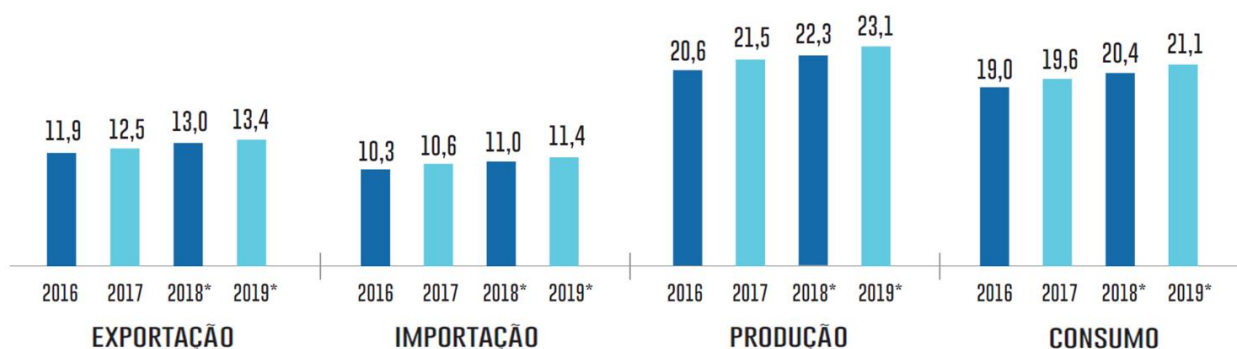
Há também problemas com materiais tóxicos que se dispersam no meio ambiente e que podem acabar contaminando a água e o solo. Além disso, a reciclagem de REEE contribui frequentemente para a redução do consumo de energia primária e das emissões de gases com efeito de estufa (US EPA, 2019).

Segundo DIAS et al. (2018), os REEE consistem em uma área de estudo recente no Brasil, havendo ainda uma carência de estudos desenvolvidos sobre o assunto. Portanto, a geração de resíduos no Brasil é difícil de estimar devido à dispersão dos agentes envolvidos no ciclo de vida de REEE e devido à falta de um sistema de logística reversa estruturado. Além do rápido crescimento e das constantes mudanças tecnológicas que implicam um grande desafio no processo de gestão e reciclagem desses resíduos, tanto por parte dos gestores públicos quanto privados (ABDI, 2013).

### 3.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA

Depois de examinar as informações consolidadas de produção, exportação, importação e consumo mundial de calçados (pares) apresentou crescimento entre 2016 e 2018, e indica tendência expansionista de 3,3% para 2019 (Figura 3) totalizando 23,1 bilhões de pares, estimulados, principalmente, pelos incrementos do consumo interno dos países. Estima-se que, em 2018, foram produzidos 22,3 bilhões de pares de calçados no mundo, dos quais 58% foram destinados ao mercado externo. No mesmo ano, o consumo interno de calçados, no mundo, totalizou 20,4 bilhões de pares, culminando em uma média mundial de 2,7 pares per capita. Cabe ressaltar que o crescimento do consumo per capita (3,1%), em 2018, foi superior ao crescimento populacional (1,1%) (ABICALÇADOS, 2019).

Figura 3 - Evolução do comércio, consumo e produção mundial de calçados (bilhões de pares)



\* Estimativa Abicalçados

Fonte: ABICALÇADOS (2019)

De acordo com a ABICALÇADOS (2019) o Brasil está entre os dez maiores produtores mundiais de calçados ocupando a quarta posição com 4,4% do total da produção. Os três maiores produtores de calçados são China 53,1%, Índia 13,4% e Vietnã 5,8% respectivamente e representam 72,3% da produção calçadista no mundo.

Em 2018, a produção de calçados no Brasil ficou relativamente estável em relação ao ano anterior (crescimento de 1,1% em 2017), com expansão de apenas 0,1%, alcançando 944 milhões de pares. Os estados do Ceará e do Rio Grande do Sul foram os segmentos da federação que apresentaram produção mais significativa de calçados, com 47,5 % do total da produção no país em 2018.

Em relação aos materiais utilizados pelo setor de calçados do Brasil na produção do ano de 2018, tem-se como destaque os seguintes materiais: plástico/borracha 49,0%, laminado

sintético 28,8%, couro 17,7%, têxtil 3,5% e 1,0% de outros tipos de material. Este setor produtivo utiliza diversos tipos de materiais, com o objetivo de oferecer aos consumidores produtos que estejam adequados as suas demandas. Desta forma, há geração de uma variedade de resíduos com características que dificultam a reciclagem dos produtos do setor calçadista (MARQUES; GUEDES; FERREIRA, 2017; SCHNEIDER et al., 2018).

Dentre os principais resíduos sólidos gerados por este segmento industrial citam-se os plásticos, borrachas e tecidos, os quais são encaminhados para aterros sanitários devido à dificuldade de reintrodução nos processos produtivos. Mas com novas abordagens e metodologias inovadoras eles podem ser "trabalhados" a fim de agregar valor em sua cadeia produtiva. Uma das formas de solucionar este problema ambiental é utilizar a reciclagem como alternativa para reduzir os impactos dos materiais descartados, e desta forma conservar os recursos naturais (ZHANG et al., 2018).

Por exemplo, a empresa da Nike reciclou mais de 21 milhões de pares de tênis em todo o mundo até o final de 2008 com seu programa "*Old Shoes Reuse*". Atualmente, com o programa "*Reuse-A-Shoe*" tem a capacidade de reciclar cerca de 2 milhões de pares de tênis usados por ano nos Estados Unidos. A sua abordagem de reciclagem consiste em decompor os sapatos em três partes que são depois trituradas, separadas e purificadas para diferentes fins. A sola do sapato pode ser transformada em uma pista de atletismo, pisos para quadras de futebol *society* e pisos para *playground* (NIKE, 2019).

A empresa da marca Adidas utilizou resíduos plásticos coletados no mar para lançar um protótipo de tênis com o solado de poliéster reciclado de redes de pesca, e a parte superior do tênis constituída por 5% de poliéster reciclado e 95% com plástico retirado dos mares no entorno das Ilhas Maldivas (ADIDAS; PARLEY, 2019).

A reciclagem de calçados tem grandes benefícios, como a reutilização dos materiais em outros produtos (partículas de borracha usadas na pavimentação, melhoram a redução do ruído nas rodovias, desempenho antiderrapante e outros). Alinhados ao atual cenário de conservação de energia, redução de emissões, a reciclagem de sapatos ainda possui um longo caminho a percorrer (ZHANG et al., 2018).



### 3.3 ECONOMIA CIRCULAR, LOGÍSTICA REVERSA E PNRS

A comunidade científica internacional concorda que uma gestão otimizada de resíduos pode permitir benefícios econômicos, ambientais e sociais. Desde as últimas duas décadas, a União Europeia (UE) tentou estabelecer as bases para o desenvolvimento de uma economia circular, onde os resíduos devem ser considerados recursos e, portanto, utilizados de forma eficiente e sustentável (UNIÃO EUROPEIA, 2019).

Por outro lado, a gestão de resíduos sólidos em países em desenvolvimento representa uma preocupação ambiental e social real, pois a opção de tratamento mais aplicada ainda é a disposição final em locais inadequados. Desta forma, muitas barreiras devem ser superadas em relação à introdução de políticas ambientais, investimentos efetivos e conscientização pública, tendo em vista que são problemas importantes em países de renda média e baixa (BALDE et al., 2017; FERRONATO et al., 2018).

A Economia Circular (EC) é um conceito que pressupõe a ruptura do modelo econômico linear (extrair, transformar e descartar), atualmente aplicado pela grande maioria das empresas (Figura 4), para a implantação de um modelo no qual todos os tipos de materiais são elaborados para circular de forma eficiente, reduzindo assim a dependência de materiais finitos e de fontes de energia não renováveis (MILLAR; MCLAUGHLIN; BÖRGER, 2019).

Figura 4 - Sistemas comparativos: Economia linear vs. Economia circular



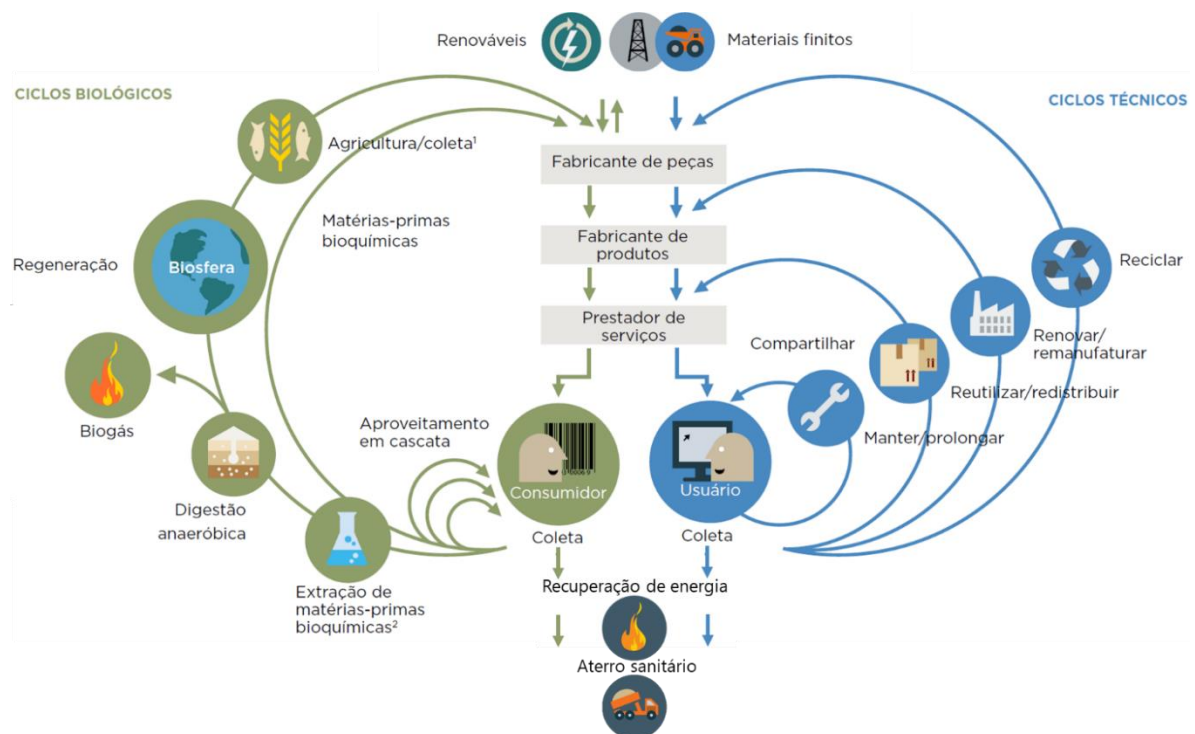
Fonte: Adaptado de LUZ e ECHEVENGUA (2015)

Entretanto, a transição para uma economia circular não equivale só a ajustes destinados em reduzir os impactos negativos da economia linear. Pelo contrário, representa uma mudança sistêmica a longo prazo, gerando oportunidades comerciais, econômicas e proporcionando benefícios ambientais e sociais. A EC divide dois grupos principais de materiais: os biológicos que são desenhados para reinserção na natureza através de processos como compostagem ou digestão anaeróbica, e os técnicos que exigem investimento em inovação tecnológica para recuperar e restaurar produtos, componentes e materiais através de estratégias como reuso, reparo, remanufatura ou reciclagem (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2019).

A Figura 5 representa de forma geral os três princípios da EC, cada um deles voltado para diversos desafios relacionados a recursos e sistemas que a economia industrial enfrenta:

- preservar e aumentar o capital natural controlando estoques finitos e equilibrando os fluxos de recursos renováveis;
- otimizar a produção de recursos fazendo circular produtos, componentes e materiais, buscando sempre o mais alto nível de utilização;
- fomentar a eficácia do sistema, revelando as externalidades negativas e excluindo-as dos projetos.

Figura 5 - Sistema representativo da economia circular (EC)



Fonte: Ellen MacArthur Foundation & CE100 (2017)

Neste contexto da EC, a Logística Reversa (LR) é apresentada como um novo modelo de logística empresarial. Esta visa planejar, operar e controlar o fluxo de bens de pós-venda, garantindo seu retorno ao ciclo produtivo, o que envolve desde a indústria até o consumidor final. Assim, o consumidor (ou colaborador) deixa de ser a ponta final da cadeia e assume uma posição inicial, adotando a responsabilidade de separação adequada dos materiais recicláveis para reinserção no ciclo do produto. Logo, o ator responsável pela logística, faz a ponte entre o consumidor final e o agente transformador. Esse último terá ação reconstrutora, garantindo a reciclagem, transformação, remanufatura ou reaproveitamento dos bens em questão (POLZER; PISANI; PERSSON, 2016).

O desenvolvimento da logística reversa foi regulamentado no Brasil pela Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, onde é descrita como um “instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada” (BRASIL, 2012).

Esta lei instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que determina as diretrizes relacionadas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, propondo a prática de hábitos de consumo sustentáveis. Além disso, apresenta um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem ou reaproveitamento dos materiais que possuem valor econômico (resíduos) e a correta destinação dos demais (rejeitos). Outro aspecto relevante refere-se a obrigatoriedade de estabelecer para alguns produtos uma responsabilidade compartilhada entre os geradores de resíduos, incluindo os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, usuários e consumidores na Logística Reversa (MMA, 2019).

Dessa forma, a LR tal como considerada na economia circular ganhou uma parte na Lei federal de Resíduos Sólidos (PNRS), abrangendo não apenas a coleta e o transporte de materiais e produtos, mas também atividades de maior valor agregado, como testes, seleção, reciclagem e redistribuição. Isso faz com que as empresas que implementam a LR, independente da sua complexidade, atuem como facilitadores-chave para acelerar a ampliação da economia circular.

Mediante esse cenário, no Brasil, a empresa Sinctronics foi implantada como uma alternativa para as empresas cumprirem as regulações da PNRS, oferecendo serviços de logística reversa de produtos eletrônicos em final de vida útil. Além de ser um centro de reciclagem, o Sinctronics possui vantagem competitiva por ser um centro de inovação em sustentabilidade que inclui diversas etapas dos processos da economia circular dentro de suas

operações. Assim, é considerada uma empresa de alto nível tecnológico (*hightech*), trazendo inovação e tecnologia para o setor elétrico e eletrônico (SINCTRONICS, 2019).

É preciso para este tipo de empresa, que busca despontar no atual mercado, manter projetos em parcerias com as universidades, visando desenvolver novo conhecimento aplicado a partir de situações que se apresentam dentro da organização e do contexto. Assim, o presente trabalho surge com a intenção de colocar novas ideias à prova e testar as possibilidades de reaproveitamento e reinserção de resíduos industriais no ciclo de vida dos plásticos.

### 3.3.1 Gerenciamento de resíduos

De acordo com a PNRS (BRASIL, 2012), o gerenciamento de resíduos sólidos é um conjunto de ações exercidas, nas etapas de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. Além disso, a política define a reciclagem como um processo de transformação dos resíduos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, visando a transformação em insumos ou novos produtos.

Deste modo, as matérias primas poliméricas (virgens ou recicladas) são transformadas em produtos através das várias técnicas de processamento (moldagem por injeção, extrusão, etc.). Durante o processo de fabricação, o primeiro tipo de RSP gerados são os resíduos pós-industriais (RPI), que incluem desperdícios de trocas de produção, produtos descartáveis, cortes e aparas. Estes RPI possuem as vantagens de serem limpos, a composição é conhecida e, em termos de reciclagem, possuem alta facilidade de serem valorizados. No final da vida, o produto é descartado e se torna um resíduo pós-consumo (RPC), estes são plásticos misturados de composição desconhecida e que podem estar contaminados por frações orgânicas como restos de comida, ou frações inorgânicas não poliméricas como o papel ou o papelão, o que o torna mais complexo o processo de reciclagem desses resíduos comparados aos RPI (RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017).

O reaproveitamento de resíduos de material plástico, tanto os RPI quanto os RPC têm se estabelecido de forma expressiva em três categorias principais que possibilitam a reciclagem após a prévia triagem (coleta, classificação, limpeza, redução de tamanho e separação), de acordo com a ISO 15270 (2008) e a Sociedade Americana para Testes e Materiais ASTM D7209-06 (2006), conforme citado na Tabela 2.

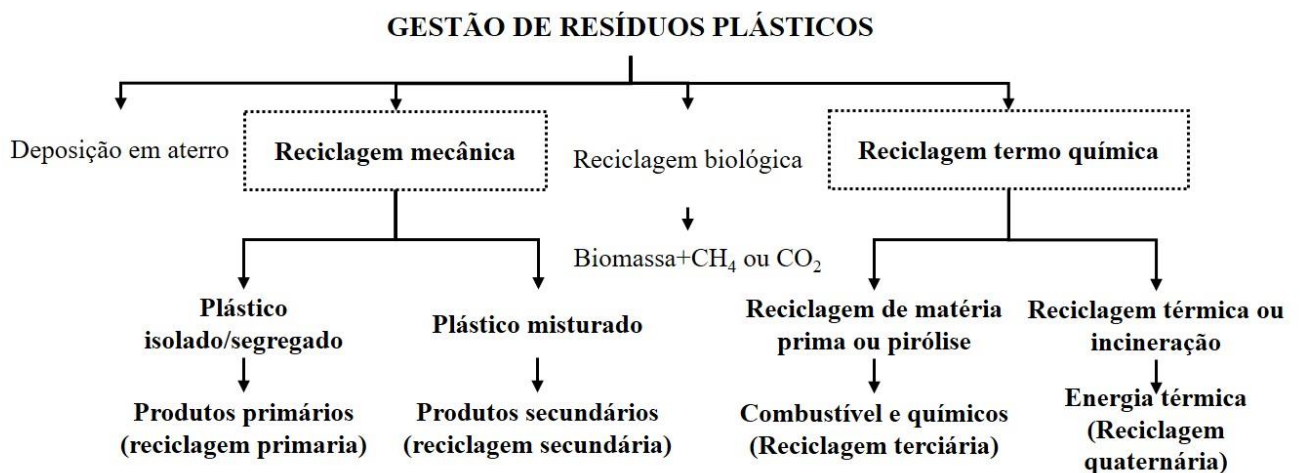
Tabela 2 - Métodos de reciclagem de plásticos.

<b>ASTM D7209-06</b> <b>definições padrão</b>	<b>ISO 15270</b> <b>equivalentes</b>	<b>Métodos</b>
<b>Reciclagem primária</b>	Reciclagem mecânica	Reciclagem de plásticos isolados / segregados para fazer matérias-primas plásticas (primárias)
<b>Reciclagem secundária</b>	Reciclagem mecânica	Reciclagem de plásticos misturados para fazer matérias-primas plásticas
<b>Reciclagem terciária</b>	Reciclagem química	Despolimerização, oxidação parcial e fissuração (térmica, catalítica e hidrocraqueamento).
<b>Reciclagem quaternária</b>	Recuperação de energia	Reciclagem térmica ou incineração

Fonte: Adaptado de ZHUO e LEVENDIS (2014).

Cada método oferece um conjunto exclusivo de vantagens que o torna particularmente benéfico para locais, aplicações ou requisitos específicos. A reciclagem mecânica envolve um tratamento físico dos resíduos, na reciclagem química são recuperados os componentes químicos individuais para reutilizá-los como produtos químicos ou para a produção de novos plásticos. A recuperação de energia implica a oxidação total ou parcial do material, que produz calor, energia e / ou combustíveis gasosos, óleos e carvão, bem como subprodutos que devem ser eliminados, como as cinzas. Esses processos para recuperação de resíduos plásticos podem ser integrados ao esquema de gestão de resíduos plásticos, conforme descrito na Figura 6.

Figura 6 - Diferentes rotas para gerenciamento de resíduos plásticos

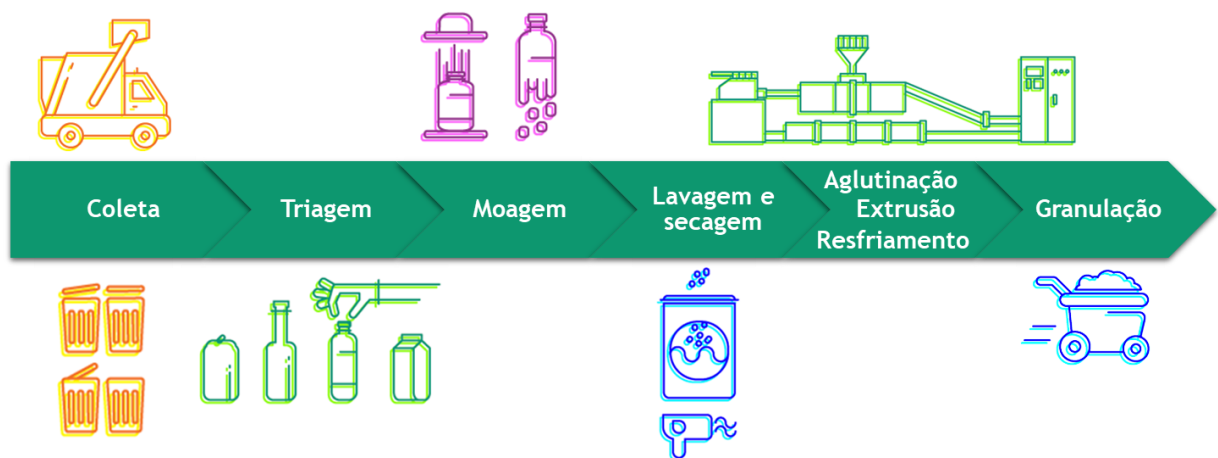


Fonte: Adaptado de PANDA, SINGH e MISHRA (2010).

### 3.3.2 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica é o reprocessamento dos plásticos usados para formar novos produtos similares. Este é um tipo de procedimento de reciclagem primária e secundária de plástico, onde os plásticos residuais homogêneos são convertidos em produtos com nível de desempenho quase igual ou inferior ao produto original (Figura 7).

Figura 7 - Esquema da reciclagem mecânica convencional



Fonte: Adaptado de BLUEVISION-BRASKEM (2019).

Mais uma vez, a reciclagem de materiais de resíduos domésticos plásticos é particularmente difícil quando eles estão contaminados com resíduos biológicos ou, como é geralmente o caso, quando eles são uma mistura de diferentes tipos de plásticos (PANDA; SINGH; MISHRA, 2010). Esforços empreendedores foram dedicados ao desenvolvimento de equipamentos especiais de processamento para converter resíduos de plásticos mistos em substitutos de madeira ou concreto na fabricação de postes, bancos, docas de barcos, etc., mas existem dúvidas sobre os benefícios ambientais (PANDA; SINGH; MISHRA, 2010).

A reciclagem primária envolve a reintrodução de resíduos pré-consumo (sucata, bordas e peças de plástico industriais ou de polímero único) no ciclo de extrusão para produzir produtos do mesmo material. Tal procedimento é comumente aplicado na linha de processamento pelo fabricante (reciclagem de resíduos plásticos pré-consumo). A reciclagem primária de plástico é considerada o melhor método para reciclagem, pois utiliza menos energia e menos recursos. A reciclagem primária é muitas vezes referida como reciclagem de circuito fechado. Na realidade, os produtos pré-consumo geralmente existem em uma única matéria-prima e são bem identificados, limpos e homogêneos. No entanto, alguns produtos pós-consumo bem

identificados também podem passar por reciclagem primária (MARIS et al., 2018). Atualmente, a maior parte dos RSP é reciclado de sucata de processo industrial por meio de técnicas primárias de reciclagem. No Reino Unido, a sucata de processo representa 250000 toneladas de resíduos plásticos e aproximadamente 95% dela é reciclada primária (PARFITT, 2002).

A reciclagem secundária também é um procedimento de reciclagem relacionado às operações que recuperam RSP por meio de processos mecânicos. Assim, o novo material reciclado pode ser convertido em novos produtos plásticos, substituindo polímeros virgens ou utilizando uma determinada percentagem de polímeros virgens. Tal processo compromete as propriedades do material reciclável, resultando na degradação de polímeros, heterogeneidade de resíduos plásticos e presença de compostos de baixa massa molar (produtos de degradação, aditivos e contaminantes). Consequentemente, há necessidade de desenvolver tecnologias adequadas para melhorar as propriedades tornando-os adequados às novas aplicações. A rota principal, neste caso, consiste em adicionar novos componentes durante o processo de fusão, tais como polímeros virgens, cargas, fibras, compatibilizantes ou vários aditivos (peróxidos, agentes de acoplamento, polímeros reativos, estabilizadores e/ou antioxidantes) para melhorar suas propriedades e características que facilitam seu uso como novos materiais na indústria de plásticos (MARIS et al., 2018).

Vários produtos encontrados em nosso cotidiano vêm de processos de reciclagem mecânica, como sacolas de supermercado, tubos, perfis de janelas e portas, persianas, etc. A qualidade é a principal questão ou preocupação em relação aos produtos mecanicamente reciclados.

### 3.4 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os polímeros termoplásticos têm sido utilizados por diversas vertentes da indústria de consumo. As aplicações variam desde a indústria aeroespacial, médica e odontológica com a utilização de compósitos resistentes a altas temperaturas, com graus de porosidade baixíssimo e biocompatíveis/bioabsorvíveis (no caso dos biomateriais) até a indústria de embalagens, construção civil, eletrônicos, automóveis, entre tantas outras (KANDOLA; NDIAYE; PRICE, 2014).

A classe de plásticos denominada por termoplásticos define-se como aquela capaz de fluir quando imposto um aumento de temperatura e pressão e, removidas tais condições o material solidifica-se em um produto com a forma definida por um molde. Trata-se, portanto,

de polímeros recicláveis, pois os resíduos podem ser fundidos novamente para a obtenção de novos produtos. Os principais exemplos dessa classe de polímeros são o polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonato (PC), e o Polietileno tereftalato (PET) (CANEVAROLO, 2010). Além desses, os termoplásticos chamados de engenharia como Poli(éter-cetona) (PEK), Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e Poli(sulfeto de fenileno) (PPS) têm ganhado visibilidade nos últimos anos devido à suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas em comparação aos termoplásticos comuns ou convencionais, como PE, PP, PET, entre outros.

Entre os polímeros termoplásticos citados, o PE e o PP serão considerados de forma mais aprofundada neste trabalho, pois esses dois polímeros oleofínicos figuram entre os mais demandados e produzidos no mundo (PLASTICSEUROPE, 2019).

Alguns fatores contribuem para a grande utilização desses materiais, entre elas pode-se citar a inércia química quando em contato com a grande maioria dos produtos químicos e suas propriedades mecânicas adequadas para vários setores de processamento, como na indústria de embalagens (PICCOLI MORENO, 2016). A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de polímeros termoplásticos, suas aplicações e temperatura de trabalho, ou seja, de processamento nas indústrias ou empresas.

Tabela 3 - Temperatura de processamento e aplicações de alguns polímeros termoplásticos

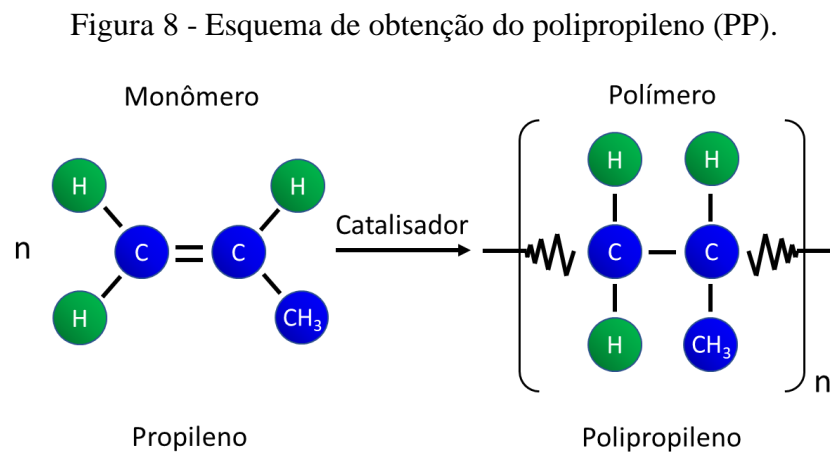
<b>Resina</b>	<b>Faixa de temperatura (°C) de trabalho</b>	<b>Aplicações</b>
<b>PE</b>	130 - 200	Garrafas flexíveis, brinquedos, copos, peças de bateria, bandejas de gelo, filmes para embalagens
<b>PP</b>	180 - 260	Garrafas esterilizáveis, filme para embalagens, gabinetes de televisores, malas de bagagem
<b>PMMA</b>	160 - 190	Lentes, janelas transparentes em aeronaves, equipamentos para desenho
<b>PC</b>	300 - 340	Capacetes de segurança, lentes, globos de luz, óculos de segurança, caixas de bateria para automóveis
<b>ABS</b>	190 - 230	Revestimento de refrigeradores, brinquedos, dispositivos de segurança em estradas

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)



### 3.4.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um homopolímero termoplástico formado a partir do monômero  $C_3H_6$  (Gás propeno, denominado também de propileno) pelo processo de polimerização por adição. Trata-se de um polímero semicristalino com temperatura de fusão de aproximadamente  $165^\circ C$  (CANEVAROLO, 2010). A Figura 8 mostra de forma simplificada a reação para obtenção do polipropileno a partir de seu monômero.



Fonte: Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH (2016).

Na reação de adição para obtenção do PP devem ser utilizados catalisadores estereoespecíficos induzindo a formação de uma cadeia linear. Esses catalisadores são conhecidos também como Ziegler-Natta, uma vez que em 1954 o químico italiano Giulio Natta desenvolveu o processo de polimerização catalítica do polipropileno, o qual tornou-se um material difundido mundialmente quando do início da comercialização da resina por grandes empresas petroquímicas (FLORES, 2012).

A forma isotática do PP apresenta-se como sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas. As propriedades mecânicas mais importantes do PP são a rigidez, resistência à tração e resistência ao impacto. O módulo de flexão, relacionado com a rigidez, tende a aumentar com a cristalinidade. Outra característica do PP é a baixa densidade ( $0,905 \text{ g/cm}^3$ ), que torna os seus produtos sejam relativamente leves.

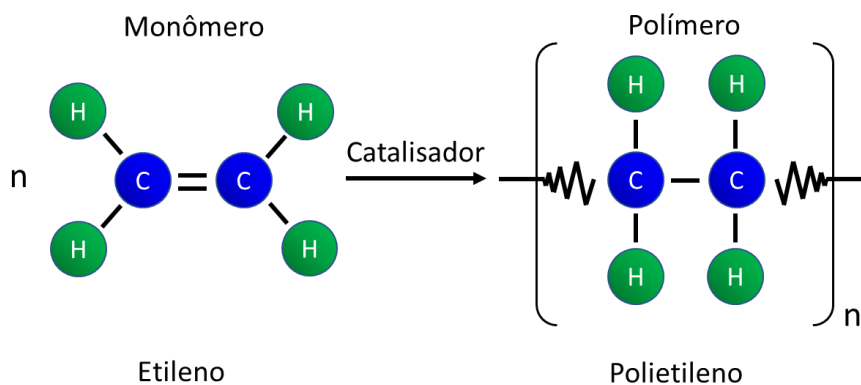
Atualmente o polipropileno desponta como um dos polímeros com maior procura no mercado mundial devido ao fato de apresentar uma série de propriedades tais como fácil processabilidade, resistência química e baixo custo. Também por esse motivo suas aplicações são diversas com foco nas indústrias de bens de consumo. Entre os processos utilizados,

atualmente, para a moldagem do polipropileno destacam-se a injeção, extrusão e sopro, permitindo a obtenção de produtos sob a forma de chapas, filmes, tubos, fios, garrafas, entre outros (YANG; GARDNER; NADER, 2011).

### 3.4.2 Polietileno

O polietileno (PE) é ainda um material atóxico e que pode, portanto, ser utilizado inclusive para o armazenamento de alimentos e medicamentos. Atualmente, os cinco tipos diferentes de PE que podem ser produzidos são os de baixa densidade (PEBD ou LDPE), de alta densidade (PEAD ou HDPE), o linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), o de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e o Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). A Figura 9 representa de forma esquemática o processo genérico de obtenção do PE, que pode ser obtido a partir do monômero (gás eteno, denominado também de etileno), pela reação de Ziegler-Natta, bem como pelo processo Phillips.

Figura 9 - Esquema de obtenção do polietileno (PE).



Fonte: Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH (2016).

As poliolefinas representam cerca de 65% dos polímeros consumidos no Brasil, dos quais 43% correspondem ao PE, e seu mercado cresce cerca de duas vezes mais em relação ao Produto Interno Bruto (PIB) do país. Os polímeros de PE são parcialmente solúveis em todos os solventes, abaixo da temperatura de 60 °C. A Tabela 4 mostra uma comparação de condições de obtenção e propriedades do PEBD e PEAD.

Tabela 4 - Principais características e propriedades do PEBD, PELBD e PEAD.

<b>Condição de obtenção ou propriedade</b>	<b>Polietileno</b>		
	<b>PEBD</b>	<b>PELBD</b>	<b>PEAD</b>
<b>Tipo de cadeia</b>	Ramificada	Linear com ramificações curtas	Linear
<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,91 – 0,92	0,92 - 0,94	0,94 - 0,97
<b>Cristalinidade (%)</b>	50 - 70	Variável	70 - 95
<b>Temp. fusão (°C)</b>	110 - 115	120 - 130	130 - 135
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	24	37	43
<b>Alongamento na ruptura (Mpa)</b>	90	630	1000
<b>Dureza Rockwell R</b>	10	15	65
<b>Temperatura de deflexão (°C)</b>	32 - 42	42 - 50	45 - 55

Fonte: (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

### 3.5 AGENTES DE ACOPLAMENTO

Os agentes de acoplamento são aditivos que, mesmo em baixas concentrações, podem afetar profundamente o desempenho e a viabilidade de materiais plásticos em aplicações que vão desde embalagens, eletrodomésticos, eletrônicos, automotivos até usos aeroespaciais. Os agentes de acoplamento aderem-se não apenas ao material particulado, mas também ao polímero através de ligações químicas ou enlaces de cadeia. Este acoplamento tem o efeito de aumentar a tensão interfacial necessária para unir firmemente (acoplar) polímeros a inclusões tais como fibras e cargas particuladas, dando como resultado aumentar, posteriormente, propriedades como resistência à tração, à flexão, maior rigidez em altas deformações e, às vezes, maior tenacidade. A interface acoplada também tende a reduzir a absorção de água pelos materiais, proporcionando melhor retenção de propriedades e, muitas vezes, melhor estabilidade térmica ou elétrica, sob condições úmidas (DEARMITT; ROTHON, 2017).

O anidrido maleico (AM) é um forte aceitador de elétrons e sofre facilmente uma copolimerização radical, alternadamente com monômeros doadores, tais como alcenos e éteres vinílicos (OLIVEIRA; MORAIS; MONTE, 2019). Entre os agentes de acoplamento mais citados, o AM é considerado de forma mais detalhada devido às suas diversas propriedades e aplicações na indústria como na fabricação de plastificantes, resinas poliéster (BASSANI; PESSAN; HAGE JÚNIOR, 2005). Também é usado na produção de copolímeros (KATE;

BASAVARAJU, 2018), na produção de aditivos para óleos lubrificantes, inseticidas, herbicidas e fungicidas (OLIVEIRA et al., 2014) e, principalmente, para o caso deste trabalho pode ser utilizado como aditivo em blenda de PE/PP, visando induzir modificações nas propriedades deste polímero e em materiais onde este é adicionado (CARVALHO et al., 2007).

### 3.6 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são misturas físicas ou misturas mecânicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros; de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular, esta mistura pode ser classificada como miscível ou imiscível (FERREIRA, 2004).

Existem poucos polímeros que formam blendas miscíveis, que têm como característica uma transição vítrea ( $T_g$ ) simples e apresentando uma única fase. Geralmente, as misturas de polímeros conhecidas são imiscíveis, apresentando duas fases separadas e adesão interfacial pobre, mesmo assim, são preferidas muitas vezes em relação as blendas miscíveis, pois o produto da mistura tem a combinação das propriedades desejadas de ambos polímeros. A adesão interfacial entre as fases influencia nas propriedades finais da blenda (RUNT; HUANG, 2007).

Nas blendas imiscíveis, usualmente há a necessidade de um agente compatibilizante para melhorar o seu desempenho. Com o auxílio do agente compatibilizante as misturas irão apresentar redução da tensão interfacial entre as fases, proporcionando o aumento da adesão entre estas e uma dispersão mais fina, melhorando as propriedades mecânicas da mistura. A obtenção de propriedades físicas e mecânicas satisfatórias nas blendas depende da sua morfologia, a qual depende da composição da blenda, da adesão entre as fases e das propriedades visco elásticas dos compostos (ROSTAMI; AQIDA, 2018).

As blendas poliméricas têm aumentado sua popularidade no estudo da ciência de polímeros e na indústria durante os últimos anos (XU et al., 2019). A crescente produção de blendas poliméricas está relacionada principalmente ao baixo custo do produto gerado e a combinação das propriedades térmicas e mecânicas específicas de ambos os polímeros em um só produto, o que as torna uma solução versátil e econômica (AID et al., 2019; PHILIP et al., 2019). Entre os pontos de interesse no estudo de blendas destacam-se os seguintes aspectos:

- Formação de blendas de alto desempenho com interação sinérgica dos polímeros.

- Desenvolvimento de materiais estruturais com conjunto de propriedades mecânicas desejadas.
- Reciclagem industrial.

Como exemplo de blendas poliméricas comerciais miscíveis, tem-se a mistura de PVC com borracha nitrílica que tem como principal vantagem a plastificação permanente do PVC. Por outro lado, a maioria das blendas poliméricas comerciais é constituída por componentes imiscíveis. Um exemplo é a mistura de PP e EPDM que apresenta como vantagem a tenacidade do PP e melhor resistência ao impacto, para aplicação em para-choques, tubos e gaxetas (FERNANDES; DOMINGUES, 2007; SILVA et al., 2014).

O PE e o PP têm uma importância industrial considerável, já que constituem uma parte significativa dos REEE. Por um lado, o PP apresenta excelente estabilidade térmica e baixa densidade, mas com um módulo e resistência ao impacto relativamente baixo limitando suas aplicações (TORRECILLAS; COSTA; SOUZA, 2018). Estas propriedades do PP podem ser melhoradas mediante a mistura mecânica com PE, e outros polímeros ou com alguns tipos de reforços (MOURAD, 2010; TAI; LI; NG, 2000).

Alguns ramos industriais exigem altos padrões de qualidade das matérias-primas, portanto, vários estudos têm sido realizados nos últimos anos para melhorar o comportamento mecânico das misturas poliméricas (BASSANI; PESSAN; HAGE, 2001; JOSE et al., 2004; LOOS; BONNET; PETERMANN, 2000; MADI, 2013; WONG; LAM, 2002). Há também diversos relatórios descrevendo os métodos para produzir esses polímeros ou misturas com propriedades melhoradas (BLOM; TEH; RUDIN, 1995; FORTELYNY et al., 1996; PLOCHOCKI; DAGLI; ANDREWS, 1990; TEH, 1983).

### 3.7 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

São materiais multifásicos que apresentam proporções significativas de dois ou mais componentes com propriedades diferentes, de modo a produzir uma combinação dessas propriedades. A adição de reforços ou cargas corretas e em concentrações adequadas resulta em um novo material, com melhores características que os constituintes puros. À adição de cargas aos polímeros pode melhorar os limites de resistência à compressão, à tração, a resistência à abrasão, a tenacidade, a estabilidade dimensional e térmica, além de outras propriedades (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Os materiais utilizados como cargas particuladas incluem pó de madeira, fibras vegetais, pó e areia de sílica, vidro, argila, talco e calcário entre outras. O tamanho das partículas varia de 10 nm até dimensões macroscópicas. As cargas são materiais baratos que substituem parte do volume do polímero, reduzindo o custo do produto final. A maioria dos compósitos são constituídos por duas fases, a matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tipo, tamanho, distribuição e orientação), bem como, do grau de adesão entre elas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma força aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. Um reforço significativo só é possível, se a adesão na interface fibra-matriz for forte. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para extensão dessa transmissão de carga (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

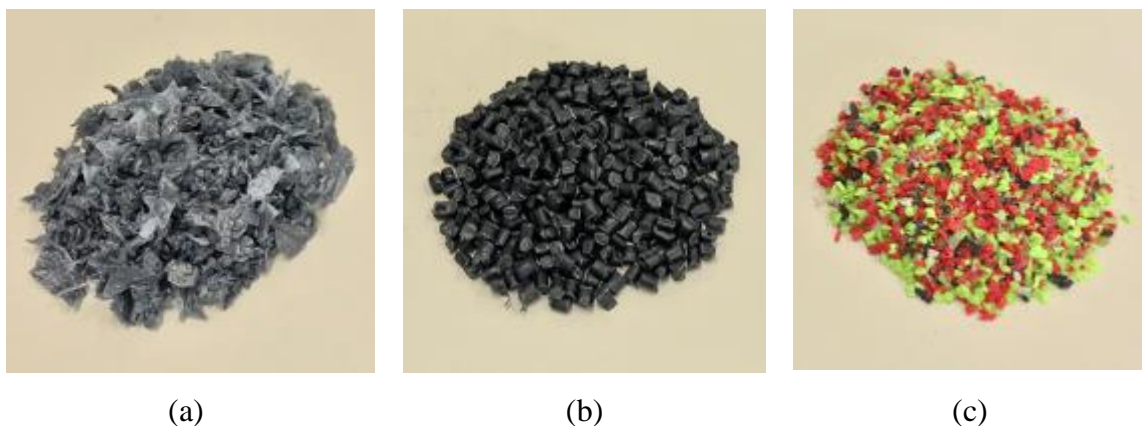
Neste contexto, estudos na literatura reportam sobre as principais propriedades e características de misturas ternárias utilizando blendas de PP/PE como matriz em compósitos com: misturas híbridas de nanocargas de carbono (AL-SALEH, 2016), nanopartículas de dióxido de nano-titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e Estireno-Etileno-Butileno-Estireno (SEBS) como agente de acoplamento (AYAZ; DANESHPAYEH; NOROOZI, 2016), enxertos de poli (ácido acrílico) (PAA) (BARSBAY; GÜVEN, 2013) e metacrilato de 2-hidroxietil (HEMA) (KODAMA; BARSBAY; GÜVEN, 2014), talco adicionado em pó (DEGENHARDT et al., 2019), borracha de etileno-propileno (EPR) (DO et al., 1996) e borracha natural (NR) como modificador de impacto (HASSAN; WAHIT; CHEE, 2003), um tipo de resíduo contendo pó termoendurecível de laminado de alta pressão (HPL) usado como carga (PIRES; MAIA; DE PAIVA, 2019).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para os processamentos deste estudo (Figura 10) foram o Polietileno (PE) reciclado proveniente de embalagens antiestáticas (protegem componentes eletrônicos sensíveis à energia eletrostática), o Polipropileno (PP) reciclado proveniente de diversas fontes como computadores, notebooks, impressoras, etc., ambos coletados pelo Sintronics - *Green IT Innovation Center*, Sorocaba-SP e procedentes de EEE reciclados. O resíduo de tênis (RT, constituído por cabedal e solado, não incluindo os tecidos de algodão) que foi usado como carga, foi obtido da mesma empresa, é proveniente da indústria calçadista e está composto principalmente por borracha, Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno tereftalato (PET), Nylon 6-6, Policloreto de vinila (PVC) e Acetato de vinila (EVA). Após coletados os resíduos de PE e RT, foram submetidos aos processos de moagem (moinho granulador de lâmina de baixa velocidade, RONE modelo RA1533), lavados e secos separadamente em estufa a temperatura de 80°C, por um período de 24 horas. Já o resíduo de PP foi peletizado previamente pela empresa em extrusora de dupla rosca, marca AX Plásticos, modelo AX OR16:40.

Figura 10 - Fotografia do: a) PE reciclado, b) PP reciclado e c) resíduo de tênis (RT) moído



Fonte: Próprio autor

Para melhorar a homogeneidade da blenda, utilizou-se como agente de acoplamento o anidrido maleico na forma de pó (código 42195), comercializado pela empresa Casa Americana Ltda (Brasil).

## 4.2 MÉTODOS

Os materiais foram moldados pelos métodos de extrusão-injeção e a mistura com melhores propriedades mecânicas também foi moldada pelo método de compressão a quente, com a intenção de comparar e escolher, no caso, o método mais adequado de moldagem.

### 4.2.1 Moldagem dos compósitos extrusão – injeção.

Com o objetivo de verificar a boa adesividade interfacial do anidrido maleico e comprovar a melhor compatibilidade da blenda, foram usados os polímeros reciclados PE e PP em iguais proporções (50/50) como a mistura base nesta etapa do trabalho. Essa matriz polimérica (PE/PP) de reciclados é de maior interesse comercial, sendo uma das mais usadas devido ao seu baixo preço e propriedades balanceadas, por isso o grande interesse em se manter a composição (ALVES et al., 2004; GUERFI; BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2014; KADHIM, 2017; LIN et al., 2015; MONRABAL; DEL HIERRO, 2011; MOURAD, 2010; SOUZA; DEMARQUETTE, 2001; STRAPASSON et al., 2005; TAI; LI; NG, 2000).

A homogeneização das misturas foi realizada durante extrusão simultânea dos componentes em uma extrusora de dupla rosca, marca AX Plásticos, modelo AX OR16:40, serie 00181, com perfil de temperatura de: 190°C, 190°C, 205°C, 215°C, 215°C, 220°C, 220°C, 220°C e com rotação da rosca de 160 rpm. Foram produzidas amostras com e sem RT, sendo que para aquelas com RT a concentração variou desde 10% até 20% em massa. Durante os testes iniciais, notou-se ser inviável utilizar mais de 20% em massa de RT na blenda, pois, o produto tornou-se frágil, dificultando a interação entre os *pellets* de PE e PP.

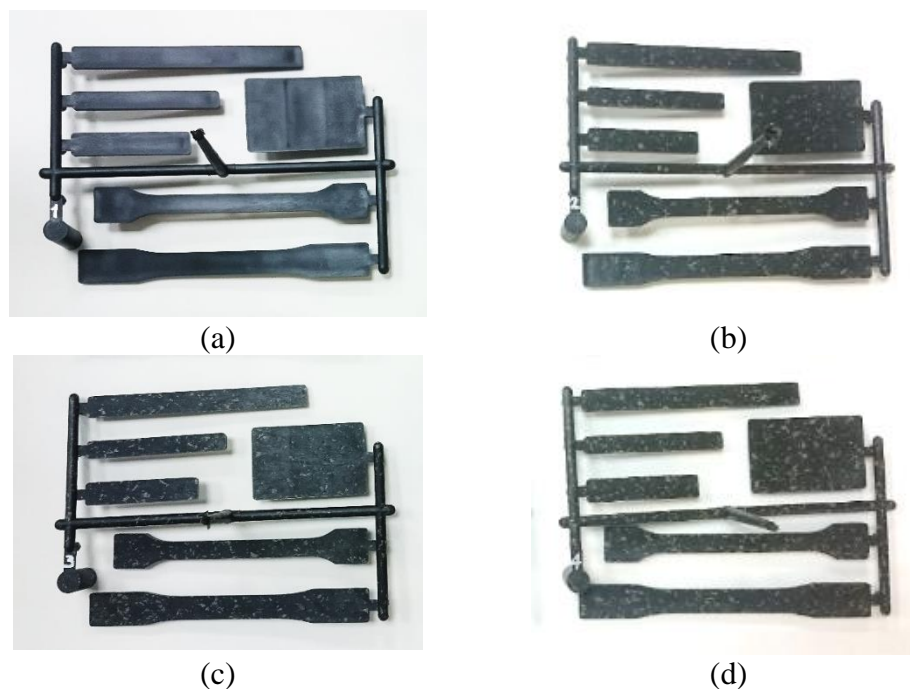
Em relação à quantidade do agente compatibilizante (anidrido maleico, AM) tentou-se manter estável em 3%. Porém, devido às sucessivas interrupções no fluxo de saída do fio da extrusora (com a inclusão de maiores porcentagens de RT na mistura) foi necessário aumentar gradualmente a porcentagem de AM de 3% até 6%, possibilitando assim a continuidade normal no fluxo da extrusão devido à melhor adesão entre os materiais utilizados.

As misturas formuladas e testadas estão descritas na Tabela 5 (amostras 1-4), e foram denominadas ao longo do trabalho como B0RT-3AM, C10RT-3AM, C10RT-6AM e C20RT-6AM respectivamente. A letra inicial indica se a mistura é uma blenda (B) ou compósitos (C), o primeiro número indica a porcentagem de RT e o segundo, a porcentagem de anidrido Maleico (AM) contidos na blenda polimérica de PE/PP (50-50 proporção em massa).



Para obter os corpos de prova para os ensaios mecânicos (Figura 11), os materiais extrudados foram peletizados após saída da matriz, aquecidos em uma estufa a 80 °C por 2 horas para reduzir a umidade, submetidos ao ensaio de fluidez (os resultados dessa análise servem como orientação para o processo em que o plástico será destinado, ver seção 4.3) e moldados por injeção em uma injetora TIANJIAN, modelo PL860/260, de 3,1 toneladas, com diâmetro de 40 mm e volume máximo de injeção 188 cm<sup>3</sup>. A moldagem por injeção foi feita com uma pressão de injeção de 40 MPa, velocidade de injeção 30m/s e tempo de injeção 3s. O perfil de temperatura utilizado foi 210°C, 210°C, 205°C, 200°C, 190 °C e a temperatura do cilindro de 210 °C.

Figura 11 - Corpos de provas injetados com a matriz de PE/PP fixa: (a) B0RT-3AM/50-50, (b) C10RT-3AM/50-50, (c) C10RT-6AM/50-50 e (d) C20RT-6AM/50-50



Fonte: Próprio autor

Uma vez realizados os ensaios mecânicos da etapa anterior, manteve-se fixa a quantidade de compatibilizante AM (6%) e de RT (10%) na blenda que mostrou as melhores propriedades (C10RT-6AM/50-50) e variou-se as porcentagens em peso do PE/PP, ou seja, 0-100, 25-75, 75-25 e 100-0 sendo o primeiro número a porcentagem de PE e o segundo número a porcentagem de PP. Essas amostras foram denominadas B10RT-6AM/0-100, C10RT-6AM/25-75, C10RT-6AM/75-25 e B10RT-6AM/100-0 ao longo do texto, e cada uma delas foi processada com o mesmo perfil de injeção (Figura 12).

Para termos de comparação também foram testados PP e PE sem nenhum tipo de mistura, com o objetivo de conhecer e estabelecer referências iniciais do desempenho termomecânico dos polímeros reciclados.

Figura 12 - Corpos de provas injetados com a proporção AM/RT fixa: (a) B10RT-6AM/0-100, (b) C10RT-6AM/25-75, (c) C10RT-6AM/75-25 e (d) B10RT-6AM/100-0



Fonte: Próprio autor

Tabela 5 - Formulação dos materiais moldados, blendas e compósitos

Amostra	Material Moldado	Quant. de RT (%)	Quant. de AM (%)	Quant. de PE (%)	Quant. de PP (%)
1	B0RT-3AM/50-50	0	3	48,5	48,5
2	C10RT-3AM/50-50	10	3	43,5	43,5
3	C10RT-6AM/50-50	10	6	42	42
4	C20RT-6AM/50-50	20	6	37	37
5	PP	-	-	-	100
6	B10RT-6AM/0-100	10	6	0	84
7	C10RT-6AM/25-75	10	6	21	63
8	C10RT-6AM/75-25	10	6	63	21
9	B10RT-6AM/100-0	10	6	84	0
10	PE	-	-	100	-

Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 Moldagem dos polímeros por compressão a quente.

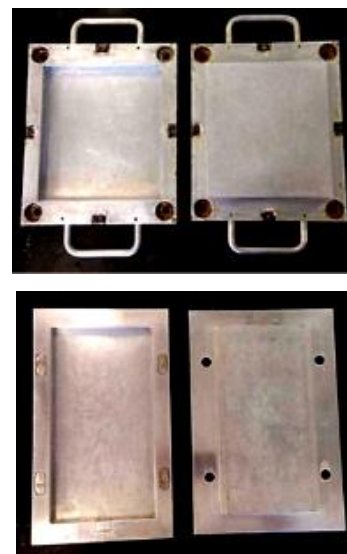
Após de concluída e analisada a primeira etapa de moldagem dos compósitos por extrusão – injeção foi pensado realizar uma moldagem dos polímeros por compressão ou prensagem a quente (HP – *Hot Pressure*) com o objetivo de comparar as propriedades mecânicas da blenda e verificar por meio de qual método seria possível obter melhores resultados.

Para a moldagem dos polímeros foi utilizada a composição 3 das formulações utilizadas na Tabela 5, pois esta composição apresentou as melhores propriedades mecânicas nos testes prévios quando comparadas com as outras de PE/PP em iguais proporções e foi indicada ao longo do texto como C10RT-6AM/50-50 HP. Essa formulação foi pesada, homogeneizada manualmente e submetida ao processamento por compressão a quente no formato de placas com dimensões de (180x160x5) mm para, posteriormente, cortar corpos de prova para os ensaios de flexão. Também foram moldadas placas com dimensões (260x130x3) mm para, posteriormente, cortar corpos de prova para os ensaios de tração e impacto. Para as moldagens foram utilizados moldes metálicos em liga de alumínio, acoplados em uma prensa hidráulica marca Marconi, modelo MA098/A (Figura 13). Os moldes previamente foram limpos com acetona, e aplicadas duas camadas de desmoldante à base de cera de carnaúba.

Figura 13 - Fotografias: (a) prensa hidráulica com aquecimento e (b) os moldes utilizados na moldagem das placas por compressão a quente.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

O processo foi realizado com aquecimento do molde até a temperatura de 210°C, (temperatura próxima à temperatura de processamento do PP, por ser mais elevada que a temperatura de processamento do PE), e manteve-se nessa temperatura de moldagem por 30 minutos, com força de moldagem de 6 toneladas na prensa hidráulica. Depois de arrefecidas em temperatura ambiente, as placas foram desmoldadas e lixadas para remover rebarbas ou excessos (Figura 14).

Figura 14 - Fotografias de placas dos compósitos moldados para, posteriormente, serem cortados corpos de prova para (a) ensaios de flexão e (b) ensaios tração e impacto.



(a)

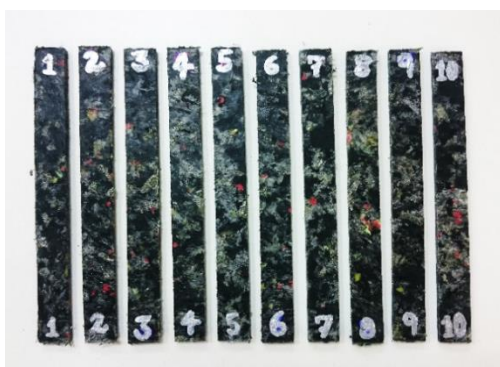


(b)

Fonte: Próprio autor

As placas foram cortadas em serra fita de bancada para obtenção de 10 corpos de prova (Figura 15) para realização dos ensaios de flexão nas dimensões estabelecidas pela norma ASTM D790 (127x12,7x5)mm e para os ensaios de impacto de acordo à norma ASTM D256 (63,5x12,7x3) mm.

Figura 15 - Fotografias dos corpos de prova para (a) ensaio de flexão e (b) impacto.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

### 4.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ

O índice de fluidez (Melt Flow Index - MFI) é definido como a quantidade de material plástico em gramas por minuto, que passa por um determinado capilar de diâmetro e comprimento específicos por uma pressão aplicada através de pesos gravimétricos prescritos em temperaturas determinadas (SHENOY; SAINI, 1986).

Para a realização do teste de MFI, uma amostra dos materiais moldados foi submetida a um medidor de umidade da marca Mettler Toledo, modelo HS153 (Figura 16a) a 100°C durante 10 minutos para a retirada de umidade. Na sequência, as distintas composições das blendas foram submetidas ao ensaio do índice de fluidez, utilizando um plastômetro da marca Instron, modelo Ceast MF20 (Figura 16b), seguindo a norma ISO 1133. O pré-aquecimento do equipamento, sem a carga, foi realizado por 5 minutos e, depois disso, a temperatura foi ajustada para 230°C, utilizando uma carga de 2,160 Kg com cortes automáticos a cada 30 segundos.

Figura 16 - Fotografias do: (a) medidor de umidade; (b) medidor de índice de fluidez



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

### 4.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Para avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos foram realizados ensaios de flexão, tração, impacto e dureza para os corpos de provas obtidos pelos métodos de extrusão-injeção e compressão a quente. Somente não foi possível obter corpos de prova para o ensaio



de tração pelo método de compressão a quente, pela precisão necessária para modelar manualmente no processo de corte.

#### 4.4.1 Ensaios de Flexão

Os ensaios foram realizados no equipamento da marca Instron modelo 3366 (Figura 17a), com uma programação do ensaio de flexão em três pontos, de acordo com a norma ASTM D790 cuja dimensão dos corpos de prova foi de (127x12,7x3,2) mm (Figura 17b), em temperatura ambiente. A célula de carga utilizada foi de 10 kN, distância entre apoios de 51,2 mm e velocidade de ensaio de 1,36 mm/min, calculada conforme Equação 1.

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

R = velocidade do ensaio;

Z = constante = 0,01;

L = distância entre os apoios = 16d;

d = espessura média das amostras.

Figura 17 - Fotografias do: (a) equipamento; (b) corpo de prova em ensaio de flexão.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

A partir dos ensaios de flexão foram obtidos valores de resistência máxima em flexão e módulo de elasticidade em flexão.

#### 4.4.2 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração (Figura 18) foram realizados em temperatura ambiente após das moldagens dos corpos de prova tipo I (dimensões 165x19x3,2 mm) conforme norma ASTM D638, utilizada para ensaios de tração de plásticos.

Para avaliar a resistência máxima em tração, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade, os ensaios de tração foram realizados em equipamento Instron modelo 3366, com célula de carga de 10kN e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

Figura 18 - Fotografia do: (a) Equipamento; (b) Corpo de prova em ensaio de tração.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

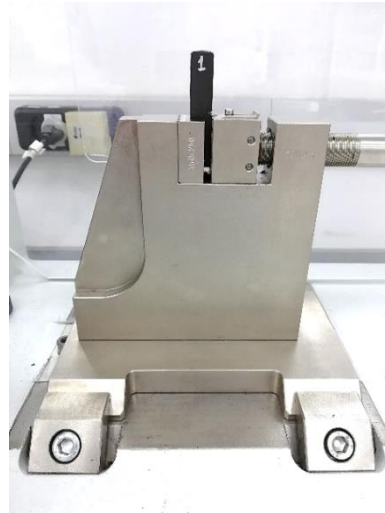
#### 4.4.3 Ensaio de Impacto Izod

Para o ensaio de resistência ao impacto foi utilizado um equipamento de impacto pendular Instron modelo CEAST 9050 (Figura 19a), com martelo de 1J na configuração de impacto Izod de acordo com a norma ASTM D256. A dimensão dos corpos de prova foi de (63,5x12,7x3) mm, com entalhe em “V” de 2,54 mm de profundidade (Figura 19b). Este ensaio foi realizado para os corpos de provas obtidos pelo método de injeção e compressão a quente.

Figura 19 - Fotografias do: (a) equipamento; (b) corpo de prova na garra.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

#### 4.4.4 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza Shore D é medido pela resistência à penetração de uma ponta (penetrador) quando aplicada uma carga sobre a mesma. As análises foram realizadas com o durômetro da marca Bareiss, modelo D-89610 (Figura 20). Foram realizadas 5 análises em cada corpo de prova de dimensões (64,5x41x3,2) mm e em regiões distantes em 12mm da borda do material, conforme a norma ASTM D2240.

Figura 20 - Fotografias do: (a) durômetro; (b) Corpo de prova ensaiado.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor



#### 4.4.5 Análises de variância (ANOVA)

Para avaliar a influência da quantidade de AM e RT nas propriedades mecânicas dos compósitos (flexão, tração, impacto e dureza) usou-se a análise de variância (ANOVA) e a aplicação do método estatístico de Tukey no software Minitab versão 18 (MINITAB, 2019).

A 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 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 de resposta são iguais. Do contrário, quando o p-valor é menor do que 0,05 pode-se afirmar estatisticamente que pelo menos uma das variáveis de respostas é diferente. Além disso, foi usado R-sq para calcular em qual porcentagem o modelo ajusta-se aos dados. O valor de R-sq está sempre entre 0 e 100% e quanto mais alto o valor melhor é o ajuste (MINITAB, 2019).

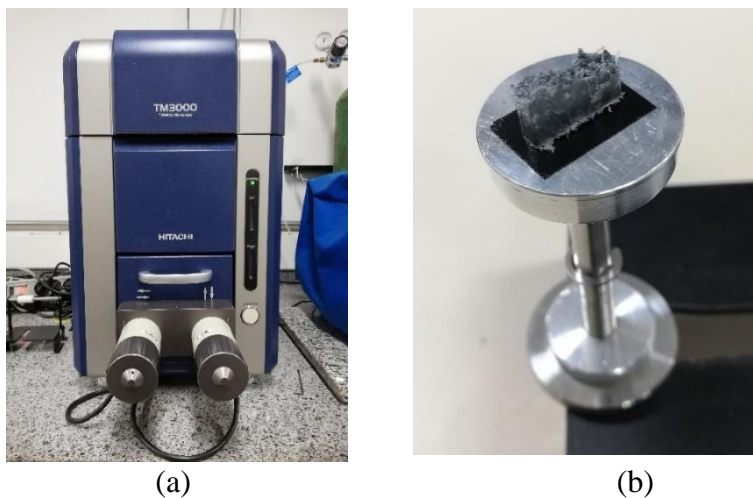
O método estatístico de múltiplas comparações de Tukey permite obter informações detalhadas sobre as diferenças de médias específicas. Com esse método, as variáveis de respostas são divididas em grupos por semelhança estatística, facilitando assim a visualização das diferenças entre os compósitos analisados. Para todas as análises foi utilizado um intervalo de confiança de 95%.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica da fratura dos corpos de prova ensaiados em impacto foi realizada por meio de imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca HITACHI, modelo TM3000 (Figura 21a).

Para as análises, as amostras (Figura 21b) foram fixadas com fita de carbono no suporte, e não foi usado recobrimento metálico. As análises foram realizadas com uma tensão de aceleração de 5kV, utilizando filamento de tungstênio e o método de elétrons secundários.

Figura 21 - Fotografias do: (a) MEV; (b) porta amostras



Fonte: Próprio autor

#### 4.6 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise por termogravimetria (TG em português, TGA - *Thermogravimetry Analysis*) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos moldados, presença de voláteis e resíduos não orgânicos, conforme norma ASTM D6370.

A TG foi realizada com uma pequena peça de aproximadamente 10 a 12 mg, cortada das amostras moldadas, e colocada no recipiente (cadinho de teflon) do analisador termogravimétrico calibrado da marca Mettler Toledo, modelo TGA1 (Figura 22) com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura de 30 a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram realizadas em duas corridas.

Figura 22 - Fotografias: (a) equipamento de TG; (b) porta amostras.



Fonte: Próprio autor

#### 4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) foi realizada com o objetivo de medir o fluxo de calor (Energia absorvida ou liberada) que ocorre na amostra quando aquecida, resfriada ou mantida a temperatura constante (isotérmica), conforme norma ASTM D3418.

O estudo foi realizado com uma pequena peça de aproximadamente 10 mg, cortada das amostras moldadas, e colocada no recipiente (cadinho de teflon) do calorímetro diferencial de varredura da marca Mettler Toledo, modelo DSC1 (Figura 23), com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em um intervalo de temperatura de 30 a 400 °C, com atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

Figura 23 - Fotografias: (a) equipamento de DSC; (b) porta amostras.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

Todos ensaios mecânicos (flexão, tração, impacto e dureza), fluidez, TG e DSC foram realizados nos equipamentos do laboratório da empresa Sinctronics - *Green IT Innovation Center*. As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos e as moldagens dos polímeros por compressão a quente foram realizadas no LECMat (Laboratório de ensaio e caracterização de materiais) da UFSCar campus Sorocaba.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

A Tabela 6 apresenta os resultados do índice de fluidez realizado no PE e PP isolado, e nas blendas (B0RT-3AM/50-50, B10RT-6AM/0-100, B10RT-6AM/100-0) e os compósitos (C10RT-3AM/50-50, C10RT-6AM/50-50, C20RT-6AM/50-50, C10RT-6AM/25-75, C10RT-6AM/75-25) contendo diferentes variações de resíduos de tênis e compatibilizante anidrido maleico, assim como diferentes variações da quantidade de PE e PP.

No caso dos reciclados, o índice de fluidez é importante para se verificar a uniformidade dos lotes, pois se um lote apresenta fluidez  $10 \text{ g.10min}^{-1}$  e o outro  $20 \text{ g.10min}^{-1}$  significa que houve grandes mudanças na matéria-prima utilizada, o que poderá causar algumas alterações nos parâmetros do processo de transformação que serão posteriormente submetidos. Quanto maior for o índice de fluidez, menor será a viscosidade do polímero e vice-versa.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de índice de fluidez e desvio padrão (10 amostras)

<b>Material</b>	<b>Índice de Fluidez (<math>\text{g.10min}^{-1}</math>)</b>
<b>B0RT-3AM/50-50</b>	$7,732 \pm 0,079^a$
<b>C10RT-3AM/50-50</b>	$4,532 \pm 0,308^b$
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	$3,829 \pm 0,396^{bc}$
<b>C20RT-6AM/50-50</b>	$2,955 \pm 0,717^c$
<b>PP</b>	$12,163 \pm 0,294$
<b>B10RT-6AM/0-100</b>	$13,090 \pm 0,001^a$
<b>C10RT-6AM/25-75</b>	$9,631 \pm 0,196^b$
<b>C10RT-6AM/75-25</b>	$3,680 \pm 0,003^{cd}$
<b>B10RT-6AM/100-0</b>	$2,613 \pm 0,850^d$
<b>PE</b>	$1,211 \pm 0,249$

\*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

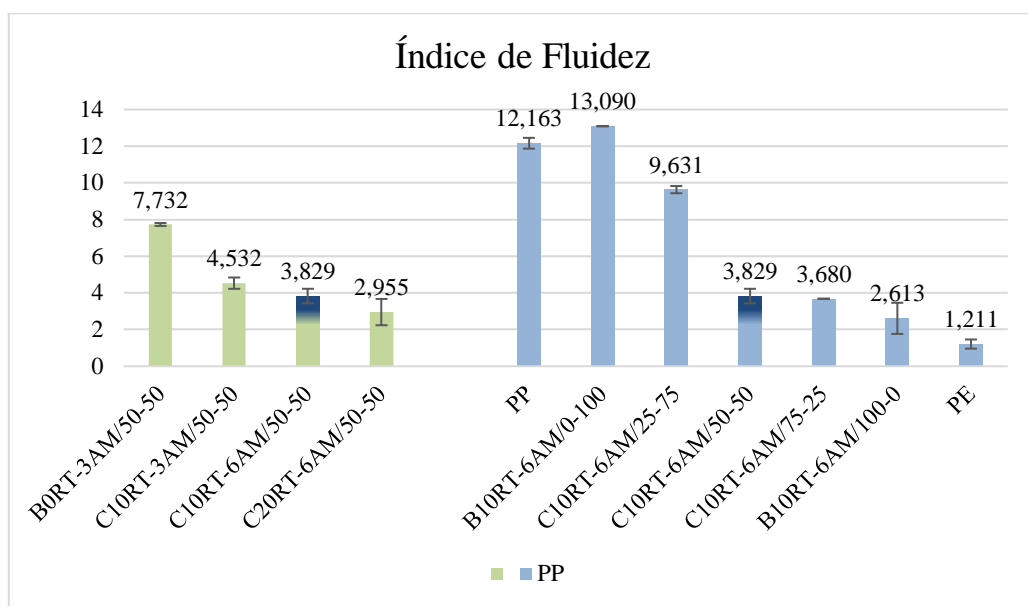
Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados da Tabela 6 e da Figura 24 é possível observar que o índice de fluidez da matriz de PE/PP fixa (50-50) alterou com a incorporação dos resíduos de tênis (RT), ou seja, teve um decréscimo, indicando uma relação inversamente proporcional. No caso das

blendas e compósitos (B0RT-3AM/50-50, C10RT-3AM/50-50, C10RT-6AM/50-50, C20RT-6AM/50-50), ou seja, quanto maior a porcentagem de RT, menor é o índice de fluidez.

Resultados similares podem ser observados no estudo de FERG, BOLO (2013), que analisaram e compararam por meio do método MFI o comportamento do fluxo de PP reciclado e o de PP virgem usados para moldagem por injeção de novos estojos e tampas de bateria. Como conclusão, mostraram que vários fatores podem influenciar as propriedades do fluxo fundido, como cargas, impurezas e a presença de polietileno na matriz polimérica.

Figura 24 - Gráfico do ensaio do índice de fluidez



Fonte: Próprio autor

De acordo com os resultados, também pode ser observado que o índice de fluidez do polímero PP reciclado é bem superior ao do PE reciclado; portanto, os materiais que contêm maiores proporções de PP na matriz, ou seja, as misturas C10RT-6AM/25-75 e B10RT-6AM/0-100 apresentam maiores valores de índice de fluidez.

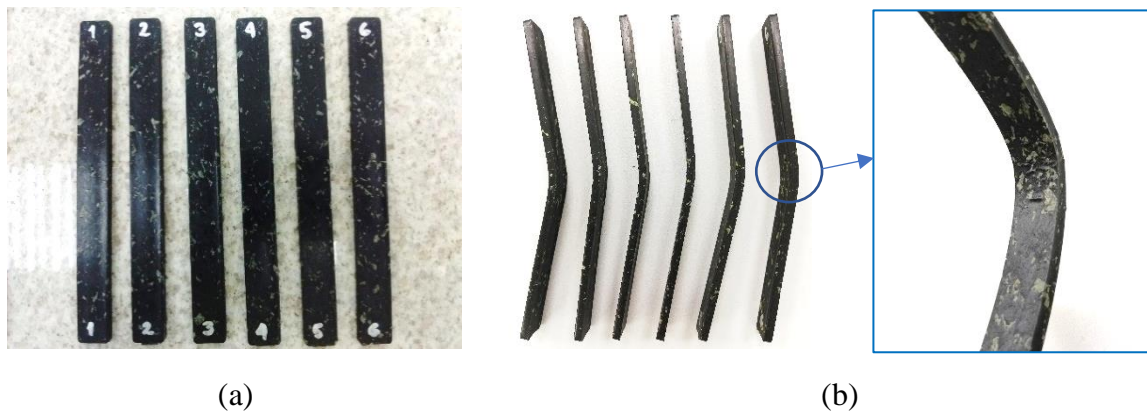
Por fim, pode ser observado que ocorreu aumento no valor do índice de fluidez em relação à adição maiores porcentagens de PE quando manteve-se fixo um 6% de anidrido maleico (AM) e 10% de resíduo de tênis (RT). O resultado dessa análise serve como orientação para o processo em que o plástico será destinado; sendo que polímeros com baixa fluidez são mais utilizados em processos de extrusão, enquanto os de média e alta fluidez são direcionados para moldagem por injeção.

## 5.2 ENSAIOS MECÂNICOS

### 5.2.1 Ensaios de Flexão

Os corpos de prova injetados com a matriz PE/PP fixa (C10RT-6AM/50-50) e AM/RT fixa (C10RT-6AM/75-25) estão representados na Figura 25 e na Figura 26 respectivamente; os demais corpos de prova encontram-se no Apêndice A1. Foi possível observar que não ocorreu ruptura total nas amostras quando a tensão máxima na superfície externa da amostra de teste atingiu o limite do equipamento.

Figura 25 - Corpos de provas de matriz PE/PP fixa (a) antes e (b) após ensaios de flexão.



Fonte: Próprio autor

Figura 26 - Corpos de provas de matriz AM/RT fixa (a) antes e (b) após ensaios de flexão



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 7 estão detalhados os resultados das médias e desvios padrão obtidos nos ensaios de flexão das blendas moldadas por injeção e compressão a quente. Para facilitar a comparação entre os dados foi elaborada a Figura 27 (a) e (b) correspondente aos gráficos de

resistência à flexão e módulo de elasticidade. Os gráficos completos com todas as curvas dos ensaios de flexão encontram-se no apêndice A2.

Seguindo os parâmetros da norma ASTM D790 (a qual especifica que para os corpos de prova que não cedem e nem quebram deve-se fixar o limite de tensão em 5%), os valores da análise de deformação até ruptura ficaram fixos, razão pela qual não foram apresentados nos resultados.

Tabela 7 - Média e desvio padrão de propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de flexão de cada tipo de material moldado.

<b>Material</b>	<b>Resistência Máxima (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
<b>B0RT-3AM/50-50</b>	20,87 ± 0,17 <sup>a</sup>	608,21 ± 16,18 <sup>a</sup>
<b>C10RT-3AM/50-50</b>	14,44 ± 0,90 <sup>c</sup>	358,02 ± 61,39 <sup>bc</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	18,63 ± 0,31 <sup>b</sup>	562,00 ± 19,51 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50 HP</b>	6,60 ± 0,25 <sup>e</sup>	450,97 ± 43,90 <sup>b</sup>
<b>C20RT-6AM/50-50</b>	12,28 ± 0,27 <sup>d</sup>	312,32 ± 8,20 <sup>c</sup>
<b>PP</b>	16,58 ± 0,09	278,62 ± 1,54
<b>B10RT-6AM/0-100</b>	23,23 ± 0,80 <sup>a</sup>	753,15 ± 1,12 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/25-75</b>	21,18 ± 0,13 <sup>b</sup>	694,00 ± 10,44 <sup>b</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	18,63 ± 0,31 <sup>c</sup>	562,00 ± 19,51 <sup>c</sup>
<b>C10RT-6AM/75-25</b>	16,48 ± 0,33 <sup>d</sup>	533,00 ± 25,11 <sup>c</sup>
<b>B10RT-6AM/100-0</b>	15,26 ± 0,13 <sup>e</sup>	465,85 ± 1,71 <sup>d</sup>
<b>PE</b>	15,15 ± 0,33	271,00 ± 2,15

\*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: Próprio autor

De acordo com os resultados da Tabela 7 pode ser observado que a blenda contendo PP/PE em igual proporção, ou seja, a blenda B0RT-3AM/50-50, apresentou aumento de 25% e 37% respectivamente da resistência à flexão e aumento de 118% e 124% do módulo de elasticidade quando comparada aos moldados de PE e de PP isoladamente.

Considerando os moldados contendo os resíduos de tênis (RT) pode ser observada que a utilização de 10% de RT nas composições apresentou os melhores resultados de resistência à flexão, principalmente, quando a proporção de AM foi aumentada de 3% para 6% na

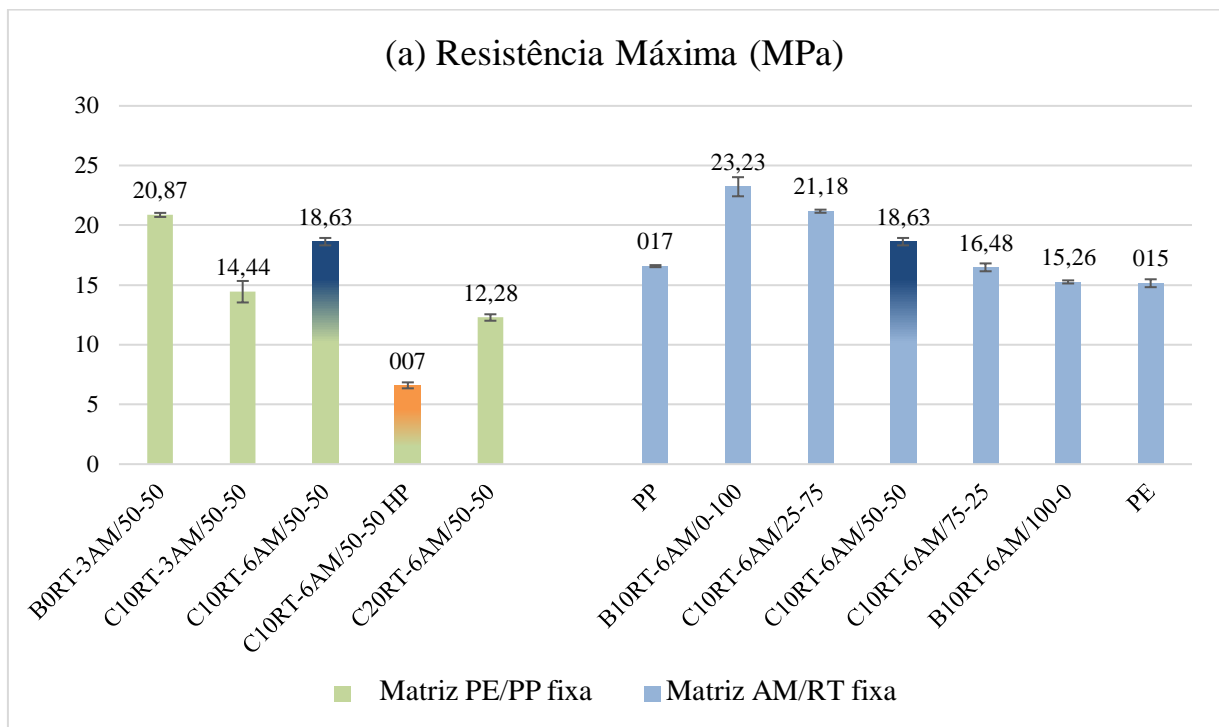
formulação. O aumento comparado aos moldados de PE e de PP isoladamente foi de 12% e 25% respectivamente da resistência à flexão e de 101% e 107% do módulo de elasticidade.

Porém, quando a proporção de RT foi aumentada para 20% (Tabela 7 e Figura 27a), resultando na composição C20RT-6AM/50-50, pode ser observada uma diminuição da resistência à flexão.

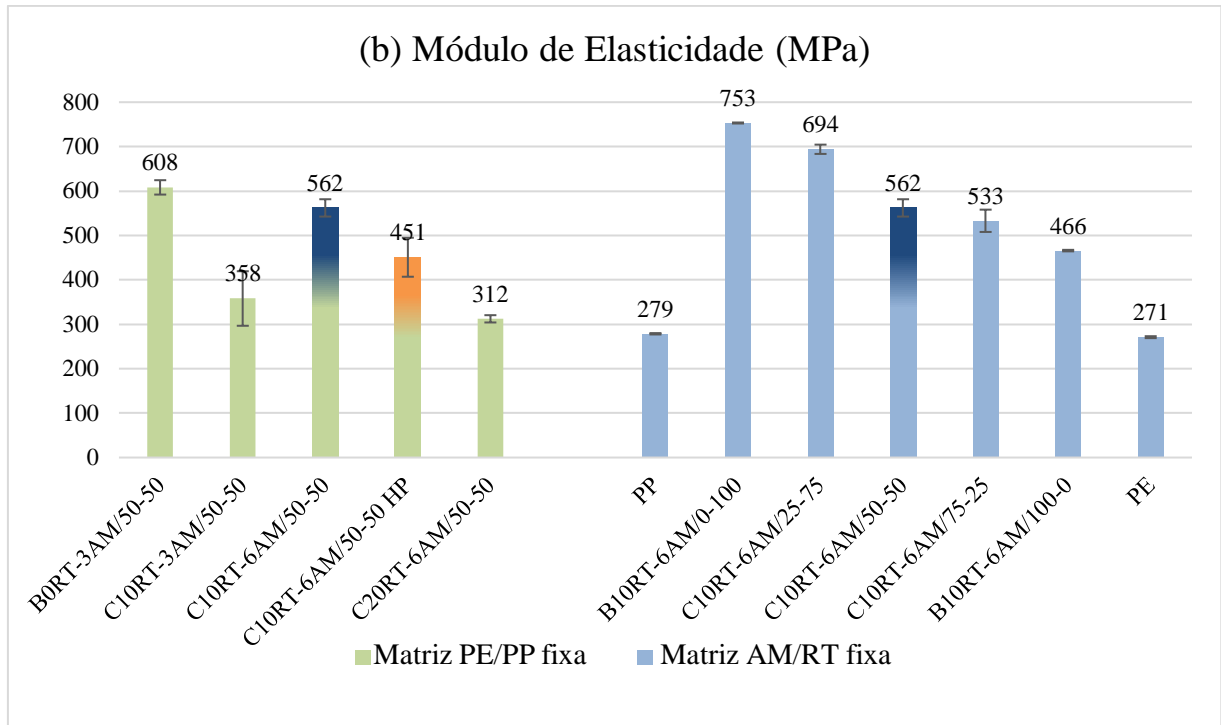
De acordo com os resultados da Figura 27a (moldados com matriz de PE/PP fixa), pode ser observado que o material que apresentou melhor resistência à flexão considerando a incorporação dos 3 tipos de materiais foi o compósito C10RT-6AM/50-50, atingindo 18,63 MPa em comparação a outras misturas da matriz.

Em relação aos moldados com a matriz de AM/RT fixa, ou seja, contendo 6% de AM e 10% de RT, o aumento da proporção do PP revelou-se diretamente proporcional ao aumento da resistência à flexão. Assim, o material moldado que apresentou os melhores resultados de resistência à flexão e módulo de elasticidade foi B10RT-6AM/0-100, ou seja, o material contendo somente PP na matriz.

Figura 27 - Resultados de (a) resistência máxima à flexão e (b) módulo de elasticidade dos compósitos moldados.







Fonte: Próprio autor

Na Figura 27b, pode-se observar que a incorporação do AM influenciou expressivamente no aumento do módulo de elasticidade, quando comparado aos compósitos de mesma matriz (C10RT-3AM/50-50 vs C10RT-6AM/50-50).

No caso da mistura com menor proporção de RT e AM, ou seja, C10RT-3AM/50-50 os resultados apresentam maior desvio padrão nas propriedades de resistência à flexão e no módulo de elasticidade quando comparadas aos outros moldados, provavelmente devido à baixa adesão ocorrida com a adição de 10% de RT na blenda PE/PP e o uso de apenas 3% do agente de acoplamento, anidrido maleico (AM).

Já o compósito C10RT-6AM/50-50, no qual foi utilizado 6% de AM com 10% de RT na blenda PE/PP pode-se inferir que a utilização de AM melhorou a adesão interfacial da blenda PE/PP com os RT, resultando em melhorias em relação à resistência a flexão e módulo de elasticidade em solicitação por flexão.

No caso da mistura da matriz de PE/PP fixa, o B10RT-6AM/0-100 apresentou o maior módulo de elasticidade (753 MPa).

Considerando o método de moldagem (Tabela 7 e Figura 27a), é possível observar que a média dos corpos de prova processados por compressão a quente (C10RT-6AM/50-50 HP) apresentaram menor resistência à flexão, reduzindo seu desempenho mecânico em cerca de 61,06% em comparação aos corpos de prova injetados (C10RT-6AM/50-50).

Resultados similares foram apresentados no trabalho dos autores AYAZ, DANESHPAYEH e NOROOZI (2016) que obtiveram um aumento simultâneo da resistência à flexão no seu estudo, quando tentaram maximizar a resistência à flexão de nanopartículas de polipropileno/polietileno linear de baixa densidade/dióxido de titânio/estireno-etileno-butileno-estireno (PP / LLDPE / TiO<sub>2</sub> / SEBS) otimizando simultaneamente LLDPE, TiO<sub>2</sub> e SEBS.

No estudo de HASSAN, WAHIT e CHEE, (2003) é descrito como a incorporação de HVA-2 (N,N-m-fenileno-bismaleimida) como agente de acoplamento na mistura ternária melhorou o alongamento na ruptura, mas não houve alteração significativa nos valores de resistência máxima em flexão. Os autores misturaram PP, borracha natural e polietileno linear de baixa densidade (PP / NR / LLDPE). O teor de borracha na mistura ternária foi de 10% e 20%, com o teor de LLDPE fixado em 25% do teor total de plásticos.

### 5.2.2 Ensaio de Tração

Na Figura 28 e Figura 29 estão representados os corpos de prova antes e após fratura no ensaio de tração, os demais corpos de prova estão no apêndice B1. É possível notar que após os ensaios de tração, todos os corpos de prova se romperam (contrário do ensaio de flexão) conforme norma ASTM D3039. É preciso ressaltar que não foram elaborados corpos de prova pelo método de compressão a quente pela precisão necessária para modelar manualmente no processo de corte (comparados com as dimensões dos corpos de prova injetados que estão sujeitos à norma ASTM D638).

Figura 28 - Corpos de provas de matriz PE/PP fixa (a) antes e (b) após os ensaios de tração



Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Corpos de provas de matriz AM/RT fixa (a) antes e (b) após os ensaios de tração



Fonte: Próprio autor

As curvas de tensão por deformação obtidas nos ensaios de tração encontram-se no apêndice B2. Os principais resultados encontrados foram resumidos na Tabela 8.

Para facilitar a comparação entre os diferentes compósitos, os resultados de resistência à tração, deformação até ruptura e módulo de elasticidade foram organizados em gráficos, expressos na Figura 30 (a), (b) e (c).

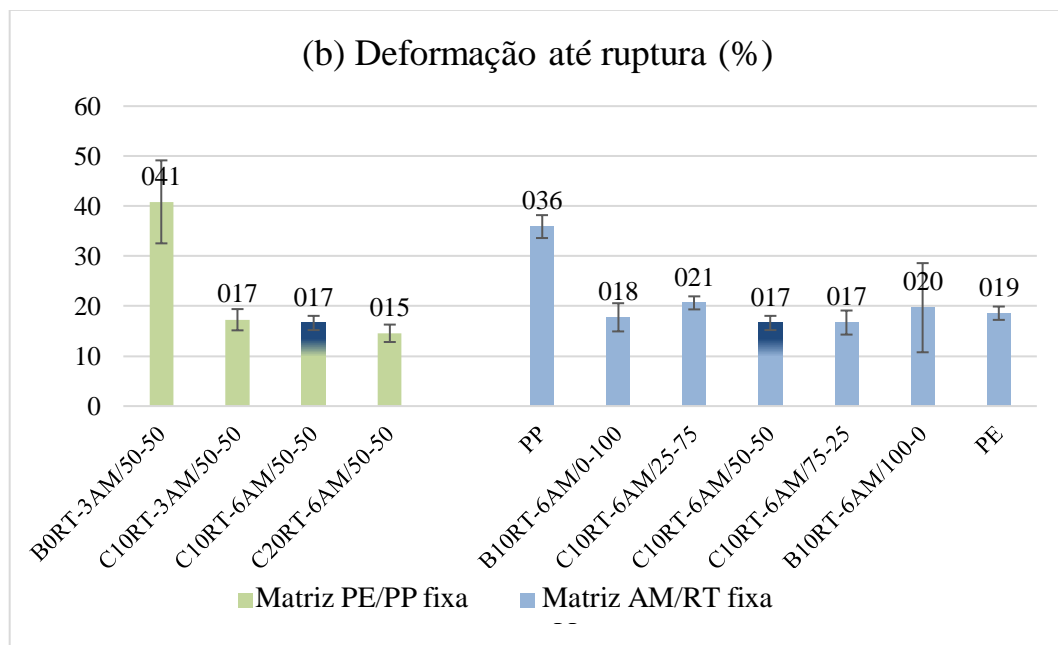
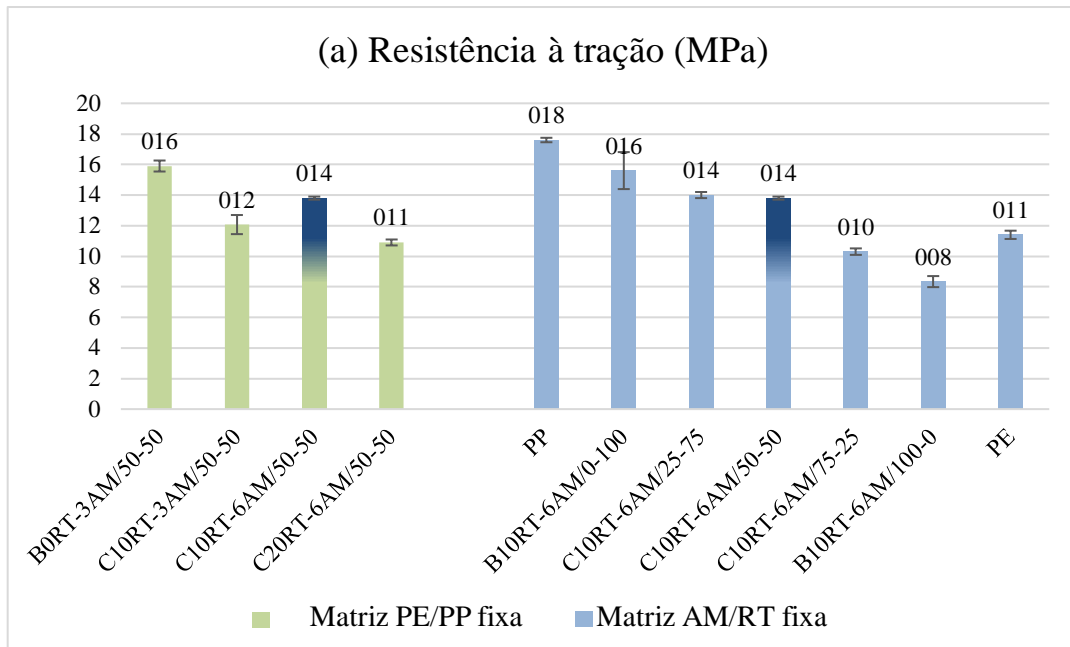
Tabela 8 - Média e desvio padrão de propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração de cada tipo de blenda.

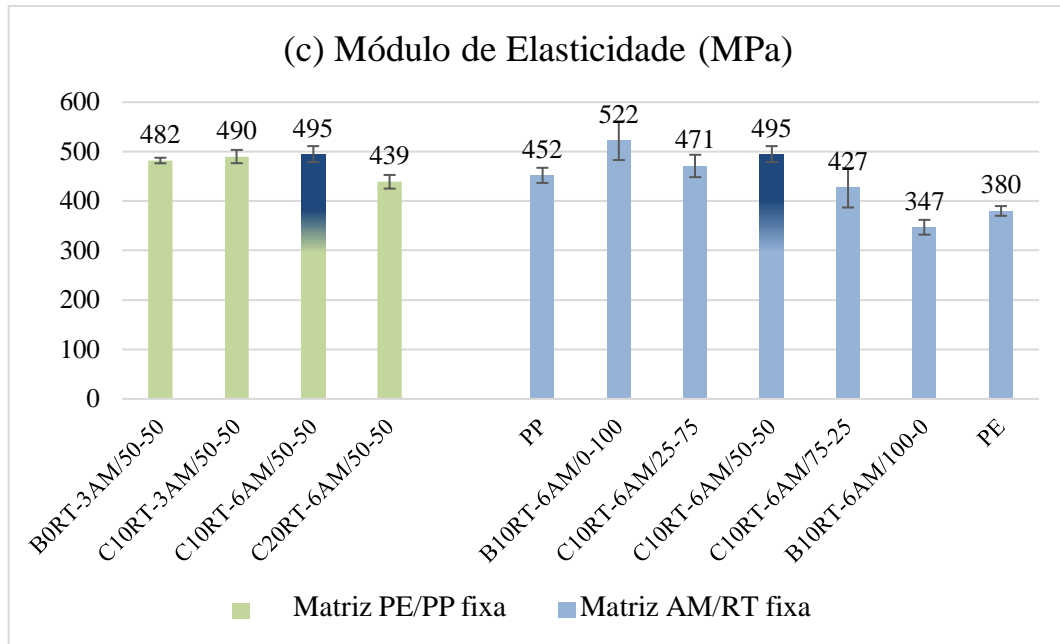
Material	(a) Resistência à tração (MPa)	(b) Deformação até ruptura (%)	(c) Módulo de Elasticidade (MPa)
<b>B0RT-3AM/50-50</b>	15,90 ± 0,36 <sup>a</sup>	40,86 ± 8,30 <sup>a</sup>	482,0 ± 5,6 <sup>a</sup>
<b>C10RT-3AM/50-50</b>	12,07 ± 0,63 <sup>c</sup>	17,28 ± 2,13 <sup>b</sup>	490,0 ± 13,4 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	13,80 ± 0,10 <sup>b</sup>	16,63 ± 1,42 <sup>b</sup>	495,0 ± 16,1 <sup>a</sup>
<b>C20RT-6AM/50-50</b>	10,90 ± 0,20 <sup>d</sup>	14,56 ± 1,74 <sup>b</sup>	439,0 ± 13,8 <sup>b</sup>
<b>PP</b>	17,60 ± 0,15	35,91 ± 2,29	452,0 ± 15,3
<b>B10RT-6AM/0-100</b>	15,60 ± 1,20 <sup>a</sup>	17,76 ± 2,82 <sup>a</sup>	522,0 ± 39,1 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/25-75</b>	14,00 ± 0,20 <sup>b</sup>	20,65 ± 1,31 <sup>a</sup>	471,0 ± 22,6 <sup>ab</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	13,80 ± 0,10 <sup>b</sup>	16,63 ± 1,42 <sup>a</sup>	495,0 ± 16,1 <sup>ab</sup>
<b>C10RT-6AM/75-25</b>	10,30 ± 0,21 <sup>c</sup>	16,71 ± 2,41 <sup>a</sup>	427,0 ± 40,0 <sup>b</sup>
<b>B10RT-6AM/100-0</b>	8,34 ± 0,36 <sup>d</sup>	19,68 ± 8,92 <sup>a</sup>	347,0 ± 14,9 <sup>c</sup>
<b>PE</b>	11,40 ± 0,27 <sup>de</sup>	18,58 ± 1,34	380,0 ± 9,8

\*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Gráfico de: (a) resistência a tração; (b) deformação até ruptura e; (c) módulo de elasticidade.





Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 8 e a Figura 30a é possível observar que a resistência à tração das blendas contendo a matriz de PE/PP fixa (50-50) tiveram decréscimo nos valores mediante incorporação do RT na mistura, assim como nos ensaios de flexão.

Em contrapartida, o aumento do AM de 3% para 6% influenciou positivamente na resistência à tração do compósito. Desta forma, levando em conta o uso do RT na mistura, o melhor resultado obtido foi o compósito C10RT-6AM/50-50.

No que diz respeito aos moldados contendo AM/RT fixo (Figura 30a – gráfico de barras em azul), a resistência a tração revelou-se inversamente proporcional ao aumento do PE na mistura. Assim, quando a proporção de PP foi aumentada para 75% e 100% (C10RT-6AM/25-75 e B10RT-6AM/0-100), os resultados das misturas tiveram um ganho na resistência à tração, mas ainda inferior quando comparados à blenda de PE/PP sem RT (B0RT-3AM/50-50) e ao PP.

A Figura 30b mostra todas as porcentagens de deformação até ruptura das amostras, os valores da blenda B0RT-3AM/50-50 (40,86%) e do PP (35,91%) são evidentemente superiores comparados ao resto das amostras (as quais variam entre 14 até 20%), resultado que pode ser explicado pelas excelentes propriedades de tração que possui o Polipropileno.

Pode-se observar na Figura 30c que a rigidez dos materiais moldados praticamente não foi alterada, uma vez que não houve grande diferença nos valores obtidos no módulo de elasticidade. Porém, ocorreu decréscimo nos valores das blendas com pouco ou nada de PP (B10RT-6AM/100-0 e B10RT-6AM/75-25) comparado com a matriz PE/PP fixa.

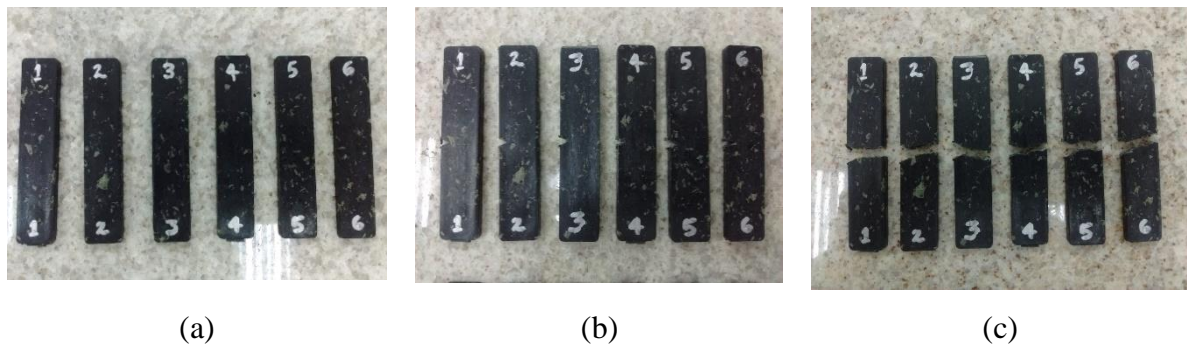
Estudos da literatura indicam que a incorporação de aditivos pode promover a compatibilidade entre a matriz e as cargas. RANA, MANDAL e BANDYOPADHYAY (2003) estudaram a influência da incorporação do compatibilizante PP graftizado com anidrido maleico em compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras curtas e verificaram aumento significativo na resistência à tração do compósito contendo 40% em massa de fibra conforme o teor PP graftizado foi aumentado de 0% até 2%.

### 5.2.3 Ensaio de Impacto

Na Figura 31 e Figura 32 estão representados os corpos de prova sem entalhe e com entalhe em “V” antes e após ensaios de impacto Izod, as imagens dos demais corpos de prova estão no Apêndice C. O ensaio foi realizado para os corpos de prova de matriz PE/PP fixa, matriz AM/RT fixo e dos compósitos processados através da prensagem a quente. Na Tabela 9 estão os resultados de resistência ao impacto e o desvio padrão obtidos no ensaio. O ensaio de impacto é de extrema importância, pois mostra a capacidade dos materiais em suportar cargas repentinas, e serve como uma etapa inicial de seleção de materiais para determinadas aplicações.

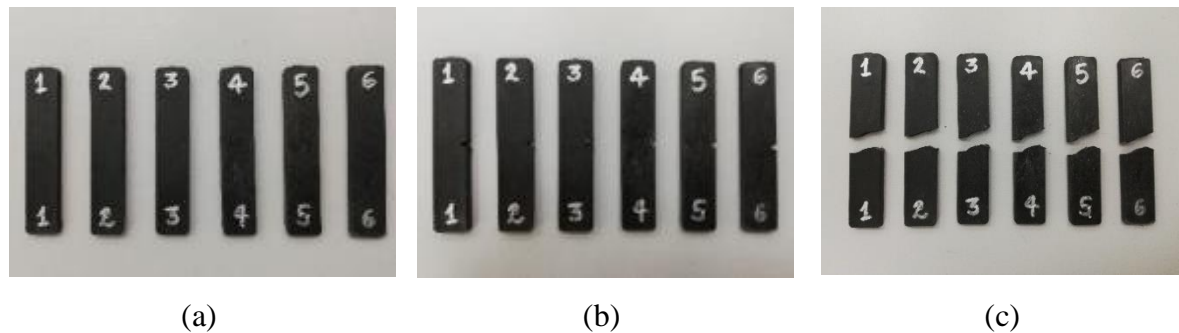
Figura 31 - Corpos de prova de matriz PE/PP fixa injetados para os ensaios de impacto Izod

(a) antes, (b) entalhados e (c) após ensaio.



Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Corpos de prova de matriz AM/RT fixa injetados para os ensaios de impacto Izod (a) antes, (b) entalhados e (c) após ensaio.



Fonte: Próprio autor

Tabela 9 - Média e desvio padrão dos resultados do ensaio de impacto Izod dos corpos de prova.

Material	Resistência ao impacto		Energia absorvida (%)
	J/m	kJ/m <sup>2</sup>	
<b>B0RT-3AM/50-50</b>	53,75 ± 3,44 <sup>b</sup>	4,23 ± 0,27 <sup>b</sup>	17,20 ± 1,10 <sup>b</sup>
<b>C10RT-3AM/50-50</b>	64,78 ± 5,18 <sup>b</sup>	5,10 ± 0,40 <sup>b</sup>	20,73 ± 1,66 <sup>b</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	81,05 ± 4,97 <sup>a</sup>	6,38 ± 0,39 <sup>b</sup>	25,94 ± 1,59 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50 HP</b>	37,41 ± 5,38 <sup>c</sup>	2,94 ± 0,42 <sup>c</sup>	11,97 ± 1,72 <sup>c</sup>
<b>C20RT-6AM/50-50</b>	65,41 ± 5,73 <sup>b</sup>	5,13 ± 0,45 <sup>b</sup>	20,89 ± 1,81 <sup>b</sup>
<b>PP</b>	63,30 ± 21,18	4,98 ± 1,67	0,20 ± 0,07
<b>B10RT-6AM/0-100</b>	46,91 ± 10,64 <sup>c</sup>	3,70 ± 0,84 <sup>c</sup>	15,02 ± 3,40 <sup>c</sup>
<b>C10RT-6AM/25-75</b>	57,87 ± 7,62 <sup>bc</sup>	4,56 ± 0,60 <sup>bc</sup>	18,53 ± 2,44 <sup>bc</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	81,05 ± 4,97 <sup>b</sup>	6,38 ± 0,39 <sup>b</sup>	25,94 ± 1,59 <sup>b</sup>
<b>C10RT-6AM/75-25</b>	83,14 ± 13,34 <sup>b</sup>	6,55 ± 1,05 <sup>b</sup>	26,62 ± 4,27 <sup>b</sup>
<b>B10RT-6AM/100-0</b>	120,66 ± 20,30 <sup>a</sup>	9,50 ± 1,60 <sup>a</sup>	38,63 ± 6,50 <sup>a</sup>
<b>PE</b>	154,53 ± 9,77	12,17 ± 0,77	0,49 ± 0,03

Fonte: Próprio autor

Os resultados da Tabela 9 revelam que as misturas que contêm PE/PP fixo aumentaram a resistência ao impacto conforme o aumento da carga (RT) e o compatibilizante (AM), esse aumento pode ser relacionado à maior interação entre o elastômero do polímero e o compatibilizante, com exceção do moldado por compressão a quente (C10RT-6AM/50-50 HP).

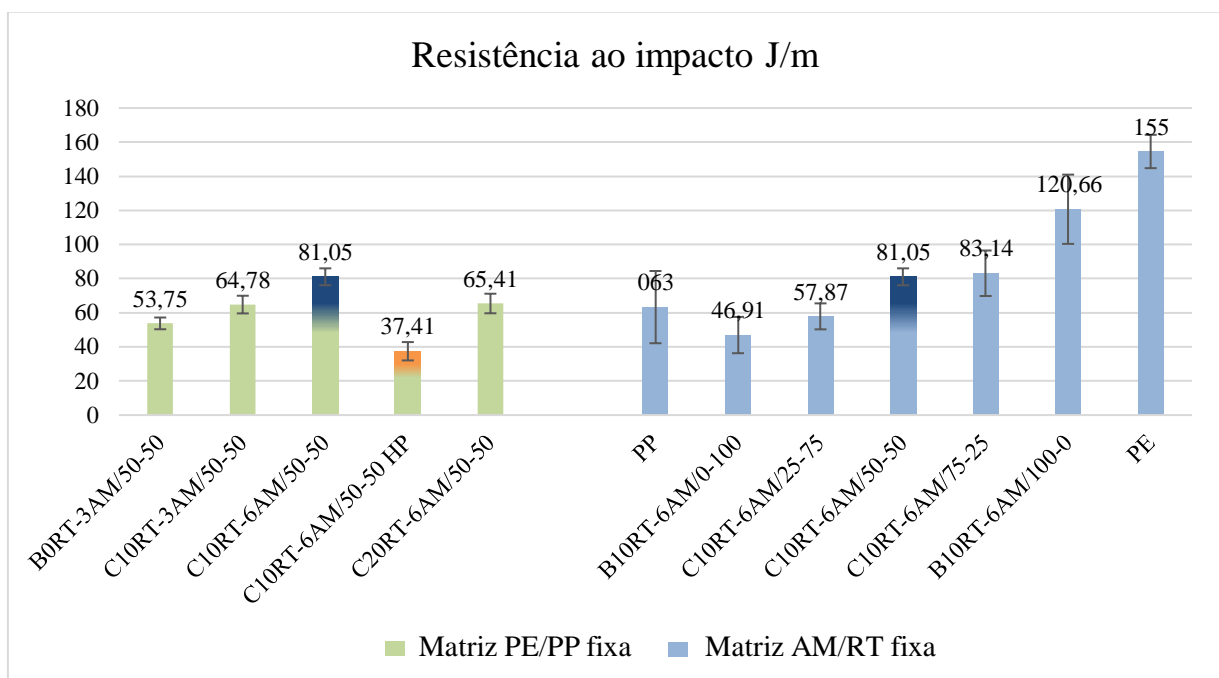
Notou-se também que para os corpos de prova contendo PP isolado e suas variações (0, 25, 75 e 100) % apresentou-se alto desvio padrão, da mesma forma ocorreu com o PE isolado

e suas variações. A melhora na dispersão dos resultados observa-se nos moldados contendo PE e PP na mesma proporção (50-50), onde o desvio padrão apresenta diminuição e comportamento semelhante durante o ensaio mecânico.

Para os moldados contendo resíduos de tênis (RT), pode ser observada uma melhora na resistência ao impacto quando a proporção de AM foi aumentada de 3% para 6% na formulação, principalmente, no caso do compósito C10RT-6AM/50-50 que apresentou os melhores resultados com 81,05 J/m.

No caso das blendas com AM/RT fixo, a adição de PP ocasionou decréscimo na resistência ao impacto das configurações ensaiadas (contrário ao revelado no ensaio de tração). Dessa forma, a mistura com melhor resistência ao impacto foi o B10RT-6AM/100-0, com 120,66 J/m.

Figura 33 - Gráfico de resistência ao impacto das diferentes configurações da matriz PE/PP.



Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados obtidos na Tabela 9 e Figura 33, foi possível observar que, para os corpos de prova, houve aumento significativo na resistência ao impacto das misturas em relação ao aumento da carga (até 10% de RT) na blenda PE/PP em igual proporção. Um estudo similar é apresentado por FERNANDES e DOMINGUES (2007) quem estudaram as propriedades mecânicas de misturas de PP virgem e reciclado de peças automotivas em três porcentagens diferentes, concluindo que é recomendável colocar até 30% em carga à matriz de



PP virgem, dado que acima desse valor pode causar deterioração nas propriedades mecânicas do produto final, ocasionando uma diminuição na resistência ao impacto e inviabilizando a utilização das misturas na fabricação de novas peças automotivas.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 9, foi possível observar que os resultados das amostras do PP reciclado possuem resistência ao impacto em 40,67% e 143,46% superior, quando comparado respectivamente com um PP virgem e outros resíduos de PP encontrados na literatura (JOSE; NAG; NANDO, 2010). A melhoria nos resultados de impacto pode ser justificada devido a um eficiente processo de triagem dos materiais que foram reciclados, bem como, o modo de armazenamento dos REEE que previne alterações nas propriedades dos materiais devido a umidade ou radiação ultravioleta.

Os dados de resistência ao impacto indicam que com o aumento da interação carga/polímero, pode-se formar uma blenda mais resistente ao impacto. Apesar disso, a redução se torna ainda mais intensificada (53,84%) nos compósitos que foram preparados utilizando a moldagem por compressão (C10RT-6AM/50-50 HP).

#### **5.2.4 Dureza**

O ensaio de dureza, segundo a norma ASTM D2240 tem por finalidade medir a resistência à penetração de uma ponta (penetrador) quando aplicada uma carga sobre a mesma. A escala Shore D foi elaborada especialmente para materiais termoplásticos e borrachas com dureza de médias a duras, para materiais moles o modelo Shore A é mais indicado.

Na Tabela 10 e Figura 34 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de dureza Shore D das amostras obtidas através dos processos de injeção e moldagem por compressão a quente (HP). Os resultados mostrados variam entre 52 e 60, que na escala Shore D (10 = Meio macio, 50 = Duro e 100 = Muito duro) são considerados materiais duros e muito duros pelo alto valor obtido, conforme a norma ASTM D2240. Os valores obtidos também revelam que não houve mudança significativa na dureza dos compósitos independente da sua composição. Além disso, não foi possível concluir que os processos de moldagem dos compósitos (compressão a quente e injeção-extrusão) influencie consideravelmente na dureza superficial dos materiais.

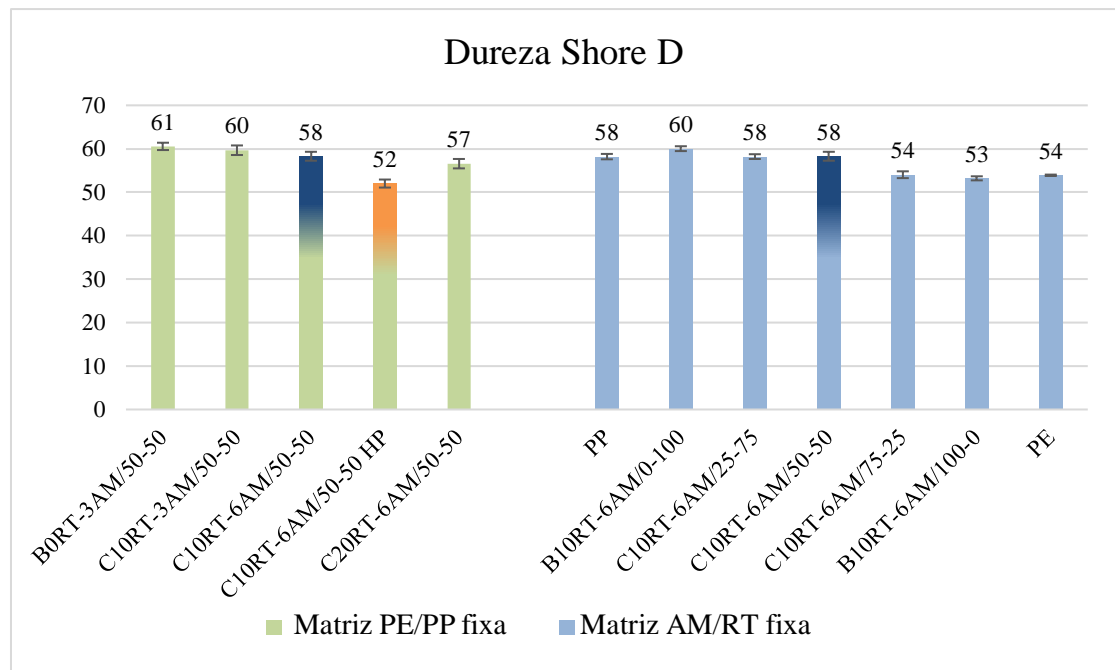
Tabela 10 - Resultados obtidos no ensaio de dureza Shore D das blendas preparadas por moldagem e extrusão.

Material	Dureza Shore D
<b>B0RT-3AM/50-50</b>	60,56 ± 0,84 <sup>a</sup>
<b>C10RT-3AM/50-50</b>	59,67 ± 1,10 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	58,28 ± 1,02 <sup>ab</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50 HP</b>	52,00 ± 0,92 <sup>c</sup>
<b>C20RT-6AM/50-50</b>	56,57 ± 1,08 <sup>b</sup>
<b>PP</b>	58,20 ± 0,62
<b>B10RT-6AM/0-100</b>	60,03 ± 0,56 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/25-75</b>	58,20 ± 0,54 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/50-50</b>	58,28 ± 1,02 <sup>a</sup>
<b>C10RT-6AM/75-25</b>	54,03 ± 0,78 <sup>b</sup>
<b>B10RT-6AM/100-0</b>	53,20 ± 0,46 <sup>b</sup>
<b>PE</b>	53,90 ± 0,16

\*Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: Próprio autor

Figura 34 - Ensaio de dureza Shore D realizado nas blendas



Fonte: Próprio autor

### 5.2.5 Análise de variância (ANOVA)

De acordo com a metodologia estabelecida, foi realizada a análise estatística para cada variável obtida nos ensaios mecânicos. A hipótese nula proposta no ANOVA estabelece que não há efeito significativo nos ensaios causados pela interação das quantidades de AM e RT nos moldados ( $p\text{-valor} > 0,05$ ), enquanto a hipótese alternativa afirma que a interação de AM e RT tem influência significativa nos ensaios ( $p\text{-valor} < 0,05$ ). Na Tabela 11 é possível observar os resultados desta análise obtidos para cada variável-resposta, evidenciando a comparação das medias através do  $p\text{-valor}$  e a porcentagem de ajuste do modelo através do valor  $R\text{-sq}$ .

Tabela 11 - Resultados da análise de variância (ANOVA) para os ensaios mecânicos

Ensaio	Variável de resposta	PE/PP fixo	
		p-valor	R-sq
Flexão	Resistência Máxima (Mpa)	0,003691455	99,46%
	Módulo Elasticidade (Mpa)	0,036256883	97,22%
Tração	Resistência à tração (Mpa)	0,028109177	99,23%
	Deformação até ruptura (%)	0,804588880*	93,53%
	Módulo Elasticidade (Mpa)	0,018935961	93,93%
Impacto	Resistência impacto (J/m)	0,043784616**	75,93%
	Energia absorvida (%)	0,012469884**	90,31%
Dureza	Dureza (Shore D)	0,019909316**	91,32%

\* Não há efeito significativo na deformação até ruptura causado pela quantidade de AM e RT nos moldados.

\*\* Embora a interação entre as variáveis foi significativa ( $p\text{-valor} < 0,05$ ), o AM não causou grande influência.

Fonte: Próprio autor

Dos valores mostrados na Tabela 11, é possível observar que para cada variável resposta dos ensaios mecânicos, pelo menos uma das medias é diferente das demais; com exceção do ensaio de tração, onde a deformação até ruptura de todos os corpos de prova testados não apresentou diferença estatística significativa ( $p\text{-valor} > 0,05$ ), dando a entender que a adição em distintas porcentagens de RT e AM não influenciou nesta propriedade dos moldados.

No caso dos ensaios de impacto e dureza realizados aos corpos de prova contendo PE/PP fixo, foi possível observar que embora a interação entre as variáveis foi significativa com  $p\text{-valor}$  inferior a 0,05; a adição de AM nos moldados não causou grandes diferenças.

Análises similares foram realizadas no trabalho realizado por ZHENG et al. (2017), que melhoraram o desempenho mecânico de um compósito de plástico reciclado utilizando o método de Taguchi associado à ANOVA. Frações de polipropileno (PP) virgem, pó de talco e polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) foram selecionadas como fatores

controláveis. A partir da análise verificou-se que o talco é o fator mais influente nos módulos de flexão e tração, enquanto o PP tem influência mais significativa nas resistências à flexão e à tração. As interações entre os componentes também foram investigadas, assim o PP vs. MAPP tem influências mais observáveis nos módulos de flexão e tração, enquanto o talco vs. MAPP apresenta a interação que mais influenciou nas resistências à flexão e à tração.

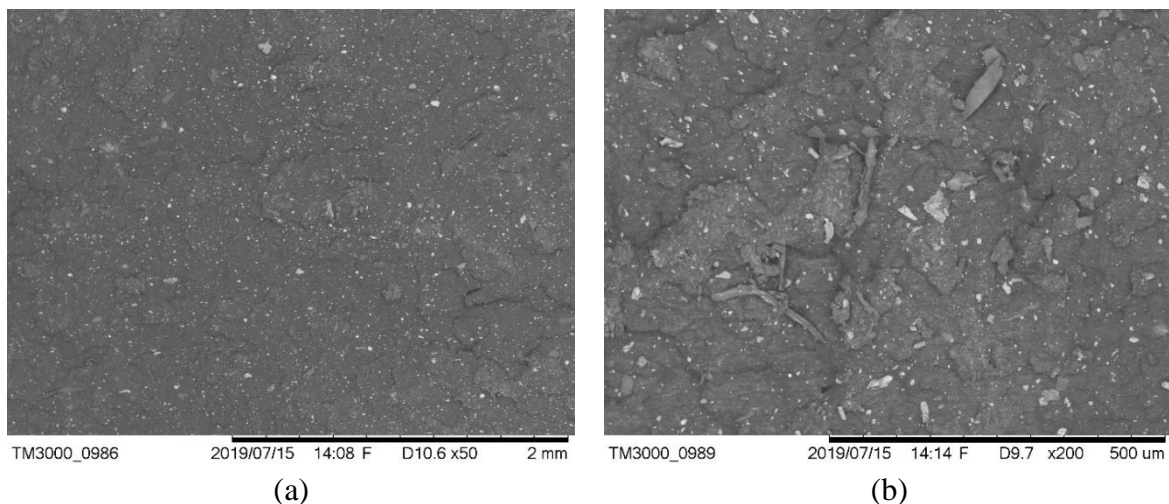
Através do teste R-sq foi possível explicar que mais do 92% da variação dos testes mecânicos dos moldados contendo PE/PP fixo pode ser explicada pela adição de RT e AM, indicando que o modelo fornece um bom ajuste aos dados.

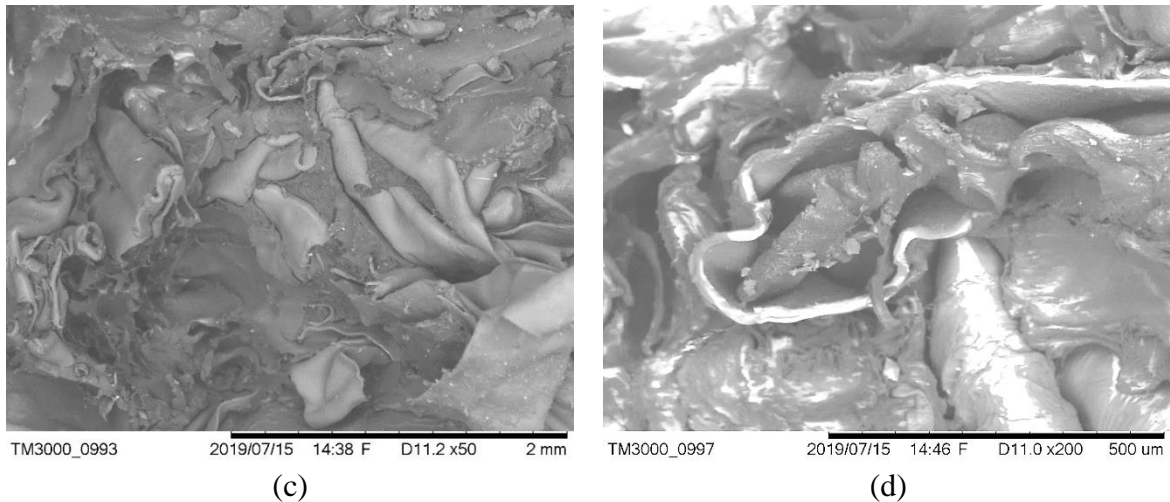
### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizados os corpos de provas após ensaio de impacto para visualizar a região da fratura em diferentes ampliações e analisar as deformações plásticas em zonas de corte ou fissuras, as quais são precursoras do estágio inicial da fratura em polímeros vítreos ou semicristalinos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Os resultados estão presentes nas Figuras 35-37.

Observa-se na Figura 35(a) a micrografia correspondente ao corpo de prova PP reciclado sem tratamento, o qual apresenta uma superfície relativamente plana de aspecto regular e sem cavidades profundas, aspecto típico de uma fratura frágil. Nesse tipo de fratura ocorre uma rápida formação e propagação das trincas, o que leva à rápida ruptura do material com a ocorrência de pouca deformação plástica no processo (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 35 - Micrografias da fratura do corpo de prova do PP: (a) aumento de 50x (b) aumento de 200x; e da fratura do corpo de prova do PE: (c) aumento de 50x e (d) aumento de 200x.



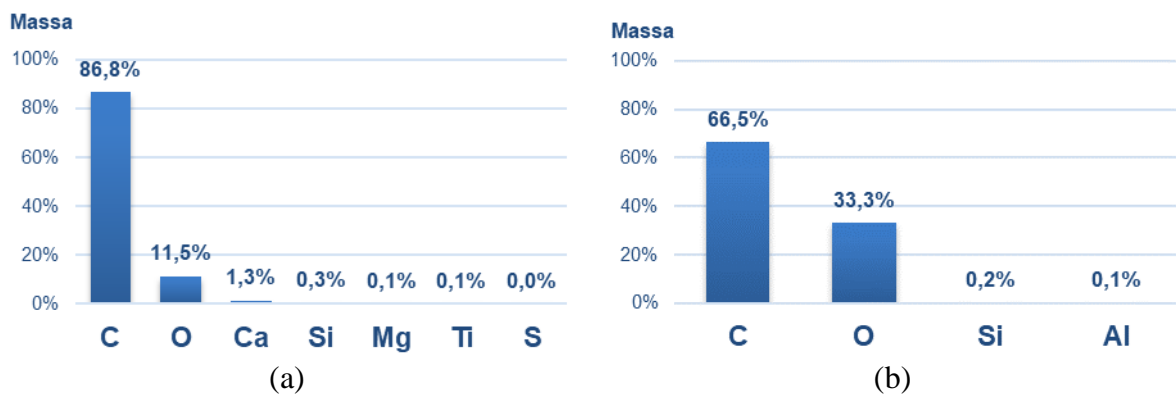


Fonte: Próprio autor

Na Figura 35(b), a amostra ampliada em 200X detalha pequenas partículas que podem ser relacionadas aos aditivos adicionados ao PP em suas aplicações iniciais. Estes outros componentes não foram separados no processo de reciclagem e apresentam elementos como cálcio, silício e magnésio, típicos de cargas inorgânicas como o carbonato de cálcio e talco, como notado na análise de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) (Figura 36a).

A partir da Figura 35(c) e (d) é possível observar que o PE possui fratura mais dúctil quando comparada ao PP. observam-se fitas do material projetado para cima em relação à superfície de fratura do corpo de prova, sendo possível identificar pequenas cavidades e extensa deformação plástica. A análise de EDS do PE (Figura 36b) apresenta menor proporção de elementos agregados no material reciclado como silício e alumínio.

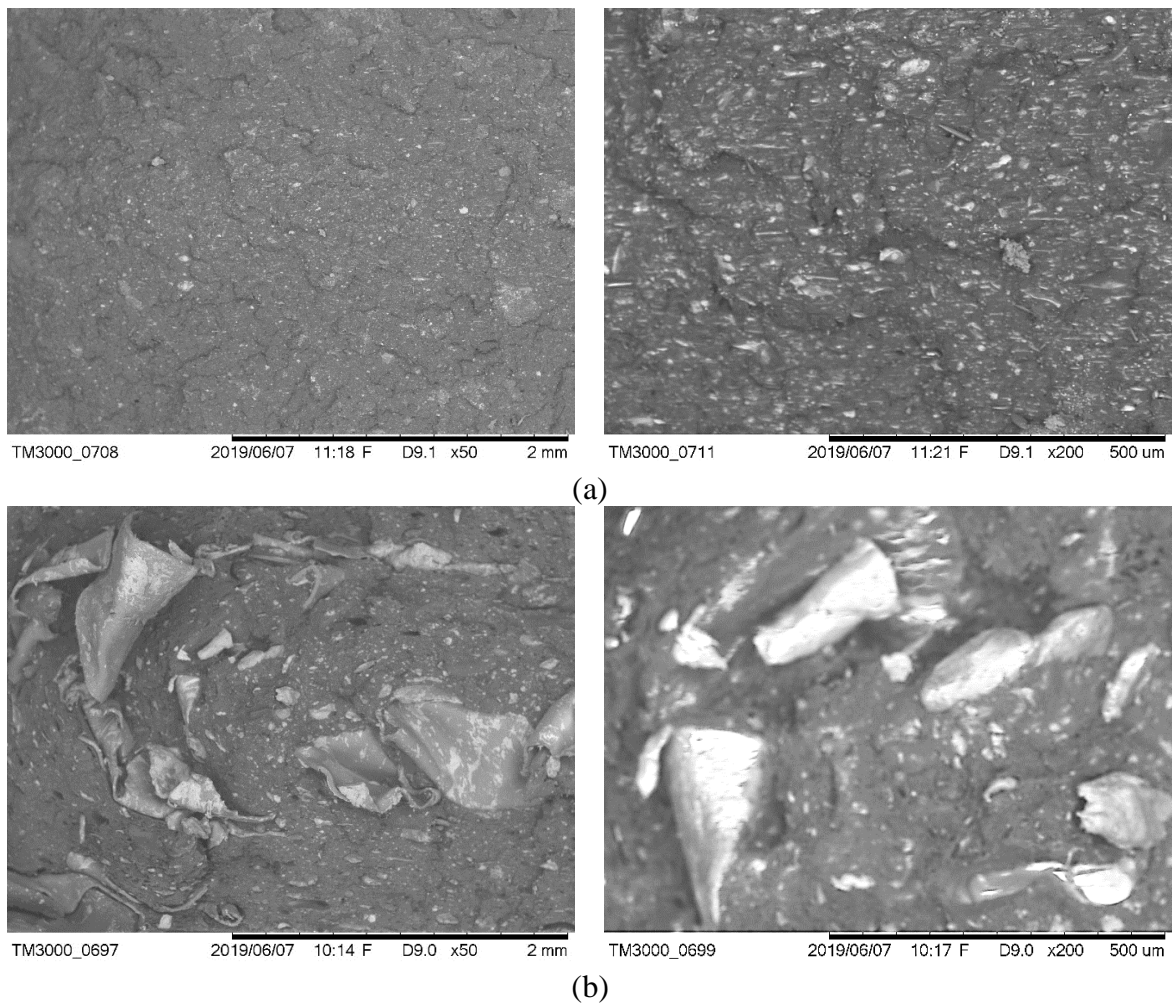
Figura 36 - Análise de EDS dos corpos de prova do (a) PP reciclado e (b) PE reciclado

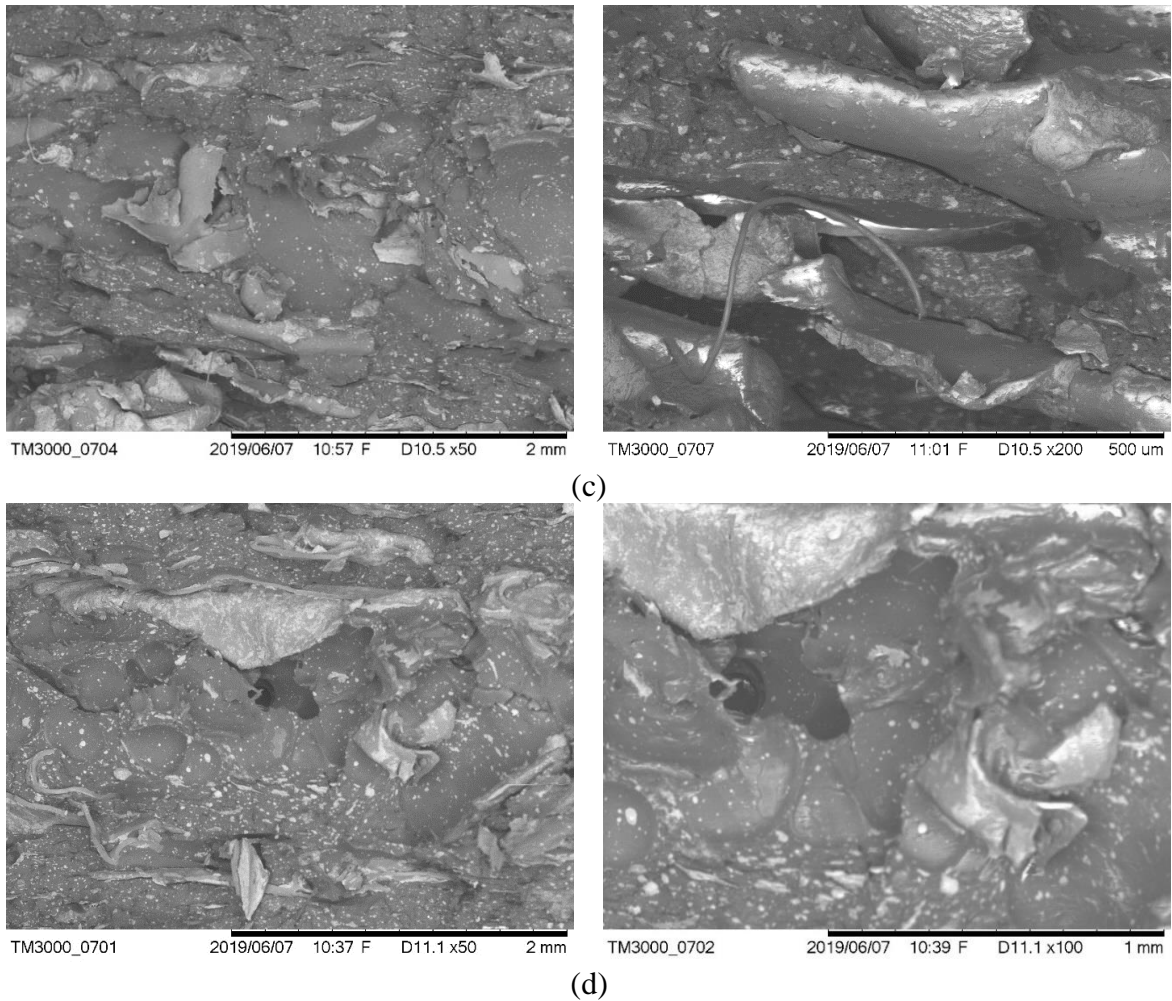


Fonte: Próprio autor

A partir das imagens de MEV da matriz (Figura 37a) é possível observar a formação de numerosos platôs na superfície de fratura do corpo de prova com matriz PE/PP compatibilizada com AM e sem adição de RT. Tanto a superfície (um pouco mais dúctil devido à adição do PE) como a aparição de pequenas partículas são similares às observadas no PP isolado, embora não se evidencie considerável deformação plástica.

Figura 37 - Imagem de MEV das fraturas dos corpos de prova com aumento de 50x e 200x de (a) B0RT-3AM/50-50, (b) C10RT-3AM/50-50, (c) C10RT-6AM/50-50 e (d) C20RT-6AM/50-50.





Fonte: Próprio autor

Nas imagens do compósito da Figura 37b é observada a formação de uma superfície irregular com partículas de maior tamanho que podem ser associadas à presença resíduo de ténis. Também são observados alguns vazios, provavelmente pelo arrancamento da fase formada pelo RT, ocasionado pela baixa adesão entre seus componentes e as poliolefinas. As particularidades apreciadas nesta micrografia podem ser atribuídas a uma fratura mais dúctil quando comparada à matriz sem adição de RT.

A imagem por MEV do compósito C10RT-6AM/50-50 (Figura 37c) exhibe a presença de partículas alongadas nas superfícies da fratura. Além disso, se evidenciam alguns espaços vazios, possivelmente ocasionados pela baixa adesão entre o RT e a matriz. Entretanto, ao comparar com a Figura 37b, observam-se menos espaços vazios que podem ser relacionados ao aumento na proporção de AM.

No caso da Figura 37d é possível observar a presença de vazios na superfície da matriz e consecutivas marcas devido ao mecanismo de arrancamento (*pull-out*) da carga RT, isto pode

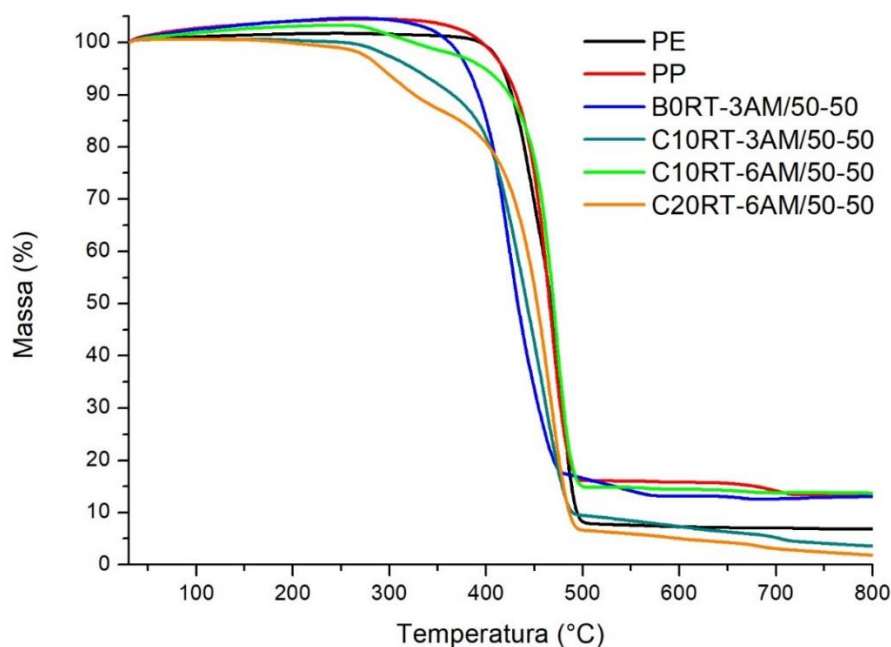
ser explicado pelo aumento até 20% da quantidade de RT mantendo a mesma proporção de AM, o que pode formar aglomerados de maior tamanho que dificultam a adesão à matriz.

HASSAN, WAHIT e CHEE (2003) e TORRECILLAS, COSTA e SOUZA (2018) prepararam misturas com borracha natural e Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) visando melhorar a resistência ao impacto do polipropileno, destacam que o número de cavidades devido à extração de partículas de borracha natural foi significativamente reduzido com a adição de compatibilizante, como foi observado neste trabalho. Conseqüentemente espera-se que a promoção de uma maior compatibilização pelo AM entre o RT e a matriz resulte em maior resistência ao impacto do compósito, como observado nos ensaios de impacto.

#### 5.4 TERMOGRAVIMETRIA

Utilizando as curvas das Figura 38 e Figura 39 onde estão representados os gráficos da Termogravimetria (TG) e da derivada (DTG) do PE e PP e suas respectivas cargas foi possível obter algumas temperaturas de interesse e variações de massa, as restantes curvas TG e DTG estão mostradas separadamente no apêndice D.

Figura 38 - Curvas das análises de TG do PP, PE e dos compósitos com AM e RT.



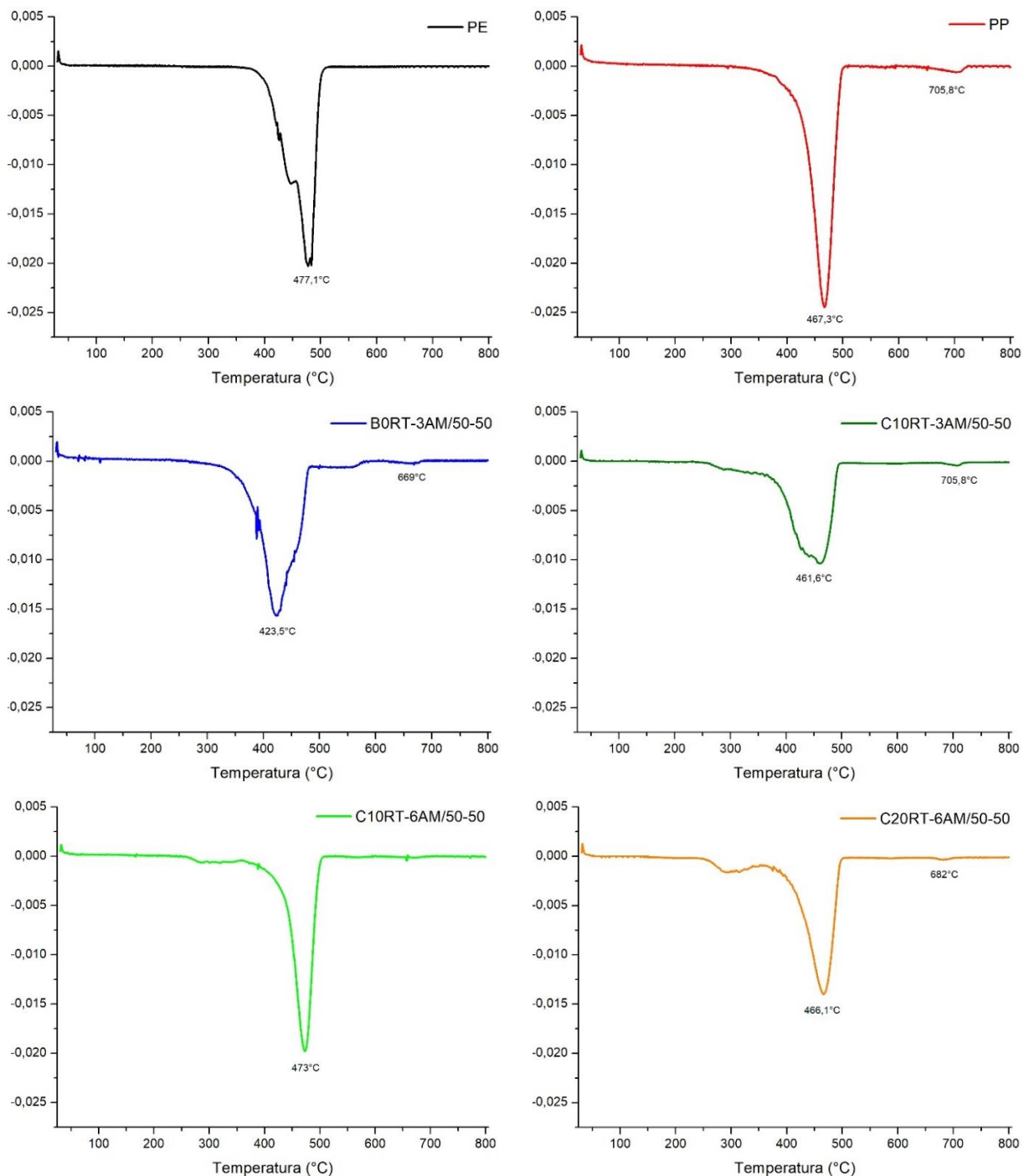
Fonte: Próprio autor

Os resultados destas análises têm ampla aplicação na determinação do comportamento e na composição de produtos manufaturados. TG e DTG são ferramentas poderosas e bastante



usadas no estudo e caracterização de polímeros reciclados (WANG et al., 2019) e em estudos de decomposição térmica de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos (KAI et al., 2019; PĂRPĂRIȚĂ et al., 2014). Assim, estas análises auxiliam na determinação da umidade, volatilidade e composição de cinzas, podendo também fornecer informações sobre processos como fusão, desidratação, oxidação, redução, adsorção e reações de estado sólido entre outras.

Figura 39 - Curvas de DTG do PP, PE e dos compósitos contendo AM e RT.



Fonte: Próprio autor

Os dados como a temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ), temperatura final ( $T_f$ ), a porcentagem de perda de massa em cada estágio (%) e a temperatura onde a degradação é máxima ( $T_{máx}$ ) estão representados na Tabela 12. É importante ressaltar que para cálculo da porcentagem do resíduo (final) foi adotada a temperatura de 750°C, valor que está acima do último evento de perda de massa.

Tabela 12 - Resultados da análise de TG/DTG com Temperatura inicial ( $T_i$ ), temperatura final ( $T_f$ ), temperatura máxima ( $T_{máx}$ ) do PE/PP com e sem carga.

Material	1° Estágio			2° Estágio			Resíduo (%)
	$T_i - T_f$ (°C)	$T_{Max}$ (°C)	Perda de Massa (%)	$T_i - T_f$ (°C)	$T_{Max}$ (°C)	Perda de Massa (%)	
PE	365,5 - 510,0	477,1	93,2				6,9
PP	337,3 - 502,0	467,3	87,9	635,5 - 721,3	705,8	2,3	13,3
B0RT-3AM/50-50	306,5 - 487,1	423,5	87,0	634,1 - 695,6	669,0	0,5	12,8
C10RT-3AM/50-50	255,5 - 496,8	461,6	90,4	679,8 - 719,8	705,8	1,3	4,1
C10RT-6AM/50-50	254,1 - 508,1	473,0	88,5				13,7
C20RT-6AM/50-50	243,8 - 502,0	466,1	92,4	661,1 - 701,0	682,0	1,06	2,4

Fonte: Próprio autor

A partir das curvas TG e DTG (Figura 38 e Figura 39) e Tabela 12 pode ser observado que análise para os polímeros bases estudados ocorreram em 2 estágios de perda de massa distintos, devido a sua composição, tratamento e fonte de procedência.

O PE degradou em um único estágio no intervalo 365,5 - 510,0 °C, com perda de massa de 93,2% e temperatura máxima em torno aos 477 °C, temperatura na qual ocorre a degradação do polímero. Enquanto o PP ocorreu em dois estágios distintos, no primeiro com temperaturas em torno aos 337,3-502,0 °C, perda de massa de aproximadamente 88% e temperatura máxima de 467,3 °C. O segundo estágio de perda de massa do PP ocorreu no intervalo de temperatura 635,5-721,3°C, o qual é atribuído a uma possível formação de carbonato liberado de algum componente do material reciclado, apresentando um máximo da DTG em 705,8°C.

A blenda reciclada de PE/PP sem carga apresentou valores inferiores aos polímeros bases (isoladamente) no seu intervalo inicial com temperaturas entre 306,5-487,1°C, com perda de massa de 87,0%, cujo máximo da DTG foi de 423,5°C.

Em relação a degradação dos outros compósitos, pode ser observado que a matriz PE/PP fixa com as cargas apresentaram temperatura de decomposição menores comparada aos polímeros isoladamente. A diferença dos outros compósitos, C10RT-6AM/50-50 apresentou

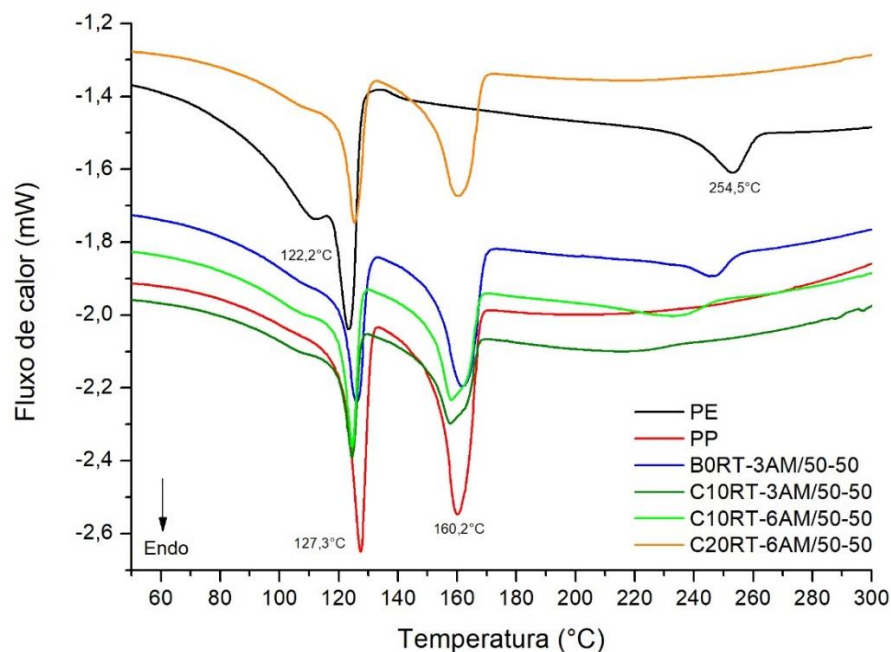
um único estágio com propriedades muito próximas aos polímeros bases, com intervalo de temperaturas entre 254,1-508,1 °C e máxima de 473,0 °C.

Em relação aos resíduos do PE/PP reciclado e dos compósitos, pode ser observado a partir da Tabela 12 que os valores variaram de acordo com a quantidade de RT e AM na matriz. O compósito C10RT-6AM/50-50 foi o que apresentou maior porcentagem de massa residual a 750°C, ou seja, 13,7%, provavelmente, devido à presença de aditivos e cargas inorgânicas que se decompõem em temperaturas mais elevadas. Já para os compósitos contendo maiores quantidades de RT encontra-se diminuição na porcentagem de massa residual até de 2,4% que pode estar associado a menores quantidades de PP no material compósito. O mesmo ocorreu no compósito C10RT-3AM/50-50 onde o resíduo encontrado foi de 4,1% a 750°C.

### 5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas das análises térmicas de DSC apresentadas na Figura 40 são alusivas as amostras de PE e PP reciclados, da blenda B0RT-3AM/50-50 e os compósitos C10RT-3AM/50-50, C10RT-6AM/50-50 e C20RT-6AM/50-50; a fim de identificar as possíveis temperaturas de processamento aos quais esses polímeros podem ser submetidos e analisar as suas respectivas transições. As imagens detalhadas encontram-se no Apêndice E.

Figura 40 - Gráficos das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial do PE/PP reciclado e as composições das blendas.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 40 estão apresentadas as curvas obtidas por DSC para as amostras estudadas. Analisando as curvas obtidas com o DSC, todos os materiais apresentam picos localizados em aproximadamente 124°C provavelmente atribuídos à fusão do Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (BHASNEY et al., 2019; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003; SAMARTH; MAHANWAR, 2017).

Observa-se também que, com exceção do material reciclado PE, todos os outros materiais apresentam picos endotérmicos próximos a 160°C, referentes possivelmente à temperatura de fusão do Polipropileno (MAJEWSKY et al., 2016; MORENO et al., 2013; SPADETTI, 2015; WONG; LAM, 2002). Nota-se também que não existe praticamente alteração da temperatura de fusão mediante adição de RT na matriz de PE/PP, apesar disso, nos resultados observa-se uma redução significativa da entalpia de fusão ao introduzir a fase dispersa (resíduos de tênis) nas misturas (B0RT-3AM/50-50, C10RT-3AM/50-50, C10RT-6AM/50-50, C20RT-6AM/50-50). Este resultado é semelhante ao exposto por OLIVEIRA (2014), que em seus estudos com compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana de açúcar, observou que a temperatura de fusão não se alterou quando comparado PP puro com os compósitos, porém, a entalpia de fusão foi reduzida significativamente com a introdução do reforço bagaço de cana de açúcar deslignificado em 5,10 e 25%.

Outro fator notado nos resultados de DSC, diz respeito às amostras de PE, blenda B0RT-3AM/50-50 e compósito C10RT-6AM/50-50. De acordo com o comportamento dessas amostras, observa-se um pequeno pico endotérmico a uma temperatura em torno de 250°C. Uma vez que este pico ocorre em apenas algumas curvas, pode ser encarado como uma particularidade do PE reciclado, o qual pode apresentar um outro tipo de material ou polímero no meio, ou seja, um “contaminante” na sua composição. Eventualmente, esse pequeno pico endotérmico em torno de 250°C que pode ser atribuído à fusão do Polietileno tereftalato (PET) (KOVAČEVIĆ et al., 2017; NONATO; BONSE, 2016; ZHANG; WANG; MAI, 2019; ZHOU et al., 2019) que pode estar presente no PE reciclado. Neste caso, podem existir três polímeros na mistura de plásticos reciclados, ou seja, o Polietileno linear de baixa densidade (PELBD), PP e Polietileno tereftalato (PET) em menor quantidade.

Quando comparado os polímeros bases (PP e PE) com as blendas e compósitos moldados, há mudanças pouco relativas nas etapas térmicas, pois as mesmas ocorrem em faixas similares de temperaturas.

## 6 CONCLUSÕES

Foi possível moldar compósitos de matriz de PE/PP com diferentes porcentagens (10 e 20%) de resíduos de tênis (RT), através do processo de moldagem injeção-extrusão e por compressão a quente, apresentando o estudo como referência para aplicações alternativas, baseados nas propriedades mecânicas e térmicas do estudo.

Nos ensaios mecânicos de flexão e tração observou-se que o aumento da proporção de PP e a incorporação do AM foi diretamente proporcional ao aumento da resistência à flexão e tração dos compósitos. O compósito desenvolvido que apresentou melhores propriedades mecânicas foi o C10RT-6AM/50-50.

Nos ensaios mecânicos de impacto, a adição de RT e AM nas misturas contendo PE/PP fixo apresentou aumento na resistência ao impacto, assim como a adição de PE ocasionou aumento das propriedades mecânicas de impacto das misturas com AM/RT fixo. A análise de MEV revelou que com o aumento do teor de AM diminuíram o número de vazios na superfície, o que indica uma maior compatibilização entre o RT e a Matriz.

Em relação ao método de moldagem, os compósitos processados por extrusão-injeção apresentaram maiores resistências à flexão e tração, aumentando o desempenho mecânico em cerca de 38% em comparação aos compósitos moldados por compressão a quente.

A análise de variância mostrou uma interação significativa entre o RT e o agente compatibilizante AM. O teste R-sq mostrou que mais de 90% da variação dos testes mecânicos pode ser explicada pela adição de RT e AM.

Os resultados de termogravimetria (TG) dos compósitos contendo RT apresentaram uma pequena redução da temperatura inicial de degradação em relação aos polímeros sem carga; no entanto, essa redução não prejudica as propriedades térmicas dos compósitos.

A análise por calorimetria (DSC) indicou que não existe uma alteração da temperatura de fusão mediante adição de RT na matriz de PE/PP, apesar disso, nos resultados observa-se uma redução significativa da entalpia de fusão ao introduzir a fase dispersa (resíduos de tênis) nas misturas. Foi possível verificar a presença de três polímeros na mistura de plásticos reciclados, o Polietileno linear de baixa densidade (PELBD), PP e Polietileno tereftalato (PET).

Finalmente, existe a possibilidade de reintroduzir estes polímeros provenientes de REEE e da indústria calçadista na cadeia produtiva, obtendo materiais que atendam necessidades específicas (Pisos, paredes, materiais de escritório, jardinagem e componentes automotivos), e que podem ser processados por métodos relativamente simples como a compressão a quente e um pouco mais estruturados como extrusão-injeção.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Preparação de compósitos por extrusão utilizando diferentes concentrações de materiais calculados por planejamento de experimentos (DOE).
- Avaliação dos efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas utilizando outros tipos de cargas.
- Variação na temperatura de extrusão dos compósitos para avaliar a influência nas propriedades mecânicas.
- Comparação dos resultados obtidos nas análises térmicas e ensaios mecânicos com os polímeros PP e PE virgens para analisar possíveis diferenças.
- Avaliação dos efeitos de vários ciclos de reprocessamento e do envelhecimento do compósito reciclado nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas do material.

## REFERÊNCIAS

ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial - Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos, Análise de Viabilidade Técnica e Econômica. 2013.

ABICALÇADOS. Relatório setorial indústria de calçados 2019. [www.abicalcados.com.br](http://www.abicalcados.com.br), 2019.

ABINEE. Associação Brasileira da Indústria Elétrica Eletrônica - SÍNTESE DOS PRINCIPAIS INDICADORES DO SETOR ELETROELETRÔNICO – JANEIRO DE 2019. 2019.

ADIDAS; PARLEY. **Peças feitas de plástico reciclado coletado de praias remotas e comunidades costeiras**. Disponível em: <<https://www.adidas.com.br/parley>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

AID, S. et al. On the miscibility of PVDF/PMMA polymer blends: Thermodynamics, experimental and numerical investigations. **Polymer Testing**, v. 73, n. November 2018, p. 222–231, 2019.

AL-SALEH, M. H. Electrical, EMI shielding and tensile properties of PP/PE blends filled with GNP:CNT hybrid nanofiller. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 322–330, 2016.

ALVES, A. L. et al. **ANÁLISE DE BLENDS COMPOSTAS POR RESÍDUOS DE**. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. **Anais...**Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina: NISAM, 2004

ASTM D7209-06. **Standard Guide for Waste Reduction, Resource Recovery, and Use of Recycled Polymeric Materials and Products (Withdrawn 2015)**ASTM **International**. West Conshohocken: [s.n.]. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org)>.

AYAZ, M.; DANESHPAYEH, S.; NOROOZI, A. Enhancing the impact and flexural strength of PP/LLDPE/TiO<sub>2</sub>/SEBS nano-composites by using Taguchi methodology. **Composites Science and Technology**, v. 129, p. 61–69, 2016.

BALDE, C. P. et al. **The global e-waste monitor 2017**. [s.l: s.n.].

BANERJEE, S. S.; BHOWMICK, A. K. An effective strategy to develop nanostructured morphology and enhanced physico-mechanical properties of PP / EPDM thermoplastic elastomers. **Journal of Materials Science**, 2016.

BARSBAY, M.; GÜVEN, O. RAFT mediated grafting of poly(acrylic acid) (PAA) from polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric via preirradiation. **Polymer**, v. 54, n. 18, p. 4838–4848, 2013.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. Toughening of polypropylene with styrene/ethylene-butylene/styrene tri-block copolymer: Effects of mixing condition and elastomer content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 9, p. 2185–2193, 28 nov. 2001.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE JÚNIOR, E. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 102–108, 2005.

BEIGBEDER, J. et al. Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 78, p. 105–114, 2013.

BHASNEY, S. M. et al. Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low density polyethylene [LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite. **Composites Science and Technology**, v. 171, n. November 2018, p. 54–61, 2019.

BLOM, H. P.; TEH, J. W.; RUDIN, A. iPP/HDPE blends: Interactions at lower HDPE contents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 6, p. 995–1006, 7 nov. 1995.

BLUEVISION-BRASKEM. **Mecânica, energética ou química? Como os tipos de reciclagem funcionam.** Disponível em: <<https://bluevisionbraskem.com/inteligencia/mecanica-energetica-ou-quimica-como-os-tipos-de-reciclagem-funcionam/>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Câmara - **Legislação.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <[bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/.../politica\\_residuos\\_solidos\\_3ed.reimp.pdf?>](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/.../politica_residuos_solidos_3ed.reimp.pdf?>).

BRUGGEN, E. P. A. VAN et al. Influence of Processing Parameters and Composition on the Effective Compatibilization of Polypropylene – Poly (ethylene terephthalate) Blends. **International Polymer Processing**, p. 179–187, 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering AN INTRODUCTION.** 9th Editio ed. [s.l.] Wiley Binder Version, 2016.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros. Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros.** 3ª Edição ed. São Paulo: [s.n.]. v. 1

CARVALHO, G. M. X. DE et al. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98–103, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 01–13, 2003.



CUCCHIELLA, F. et al. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 263–272, 2015.

DATTA, S. **Rubber – Plastic Blends : Structure – Property Relationship**. [s.l.: s.n.].

DEARMITT, C.; ROTHON, R. **Dispersants and Coupling Agents**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. CEMM-Cen ed. PORTO ALEGRE: EDIPUCRS, 2007.

DEGENHARDT, D. et al. Simplified temperature-dependent elasto-viscoplastic deformation and fracture modeling of a talcum-filled PP/PE co-polymer. **International Journal of Plasticity**, n. April, p. 1–22, 2019.

DIAS, P. et al. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 7–16, 2018.

DIRECTIVA 2008/98/EC. **Directive 2008/98/EC on waste (Waste Framework Directive)**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/>>.

DO, I. H. et al. Effect of viscosity ratio and peroxide/coagent treatment in PP/EPR/PE ternary blends. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 12, p. 1387–1393, 1996.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **What is a Circular Economy?** Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/concept>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION; CE100. **Uma economia circular no Brasil: Uma abordagem exploratória inicial**. [s.l.: s.n.].

FERG, E. E.; BOLO, L. L. A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. **Polymer Testing**, v. 32, n. 8, p. 1452–1459, 2013.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 85–87, 2007.

FERREIRA, M. P. F. **Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha etileno propileno e polietileno (PP/EPR/PE)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

FERRONATO, N. et al. Introduction of the circular economy within developing regions: A comparative analysis of advantages and opportunities for waste valorization.

**Journal of Environmental Management**, v. 230, n. April 2018, p. 366–378, 2018.

FLORES, B. C. **Recuperação de resíduos plásticos provenientes dos processos de injeção**. [s.l: s.n.].

FORTELNY, I. et al. **Effect of EPDM admixture and mixing conditions on the morphology and mechanical properties of LDPE / PP blends**. [s.l: s.n.].

GUERFI, N.; BELHANECH-BENSEMRA, N. Preparation, characterization and valorization of regenerated low density polyethylene/polypropylene blends. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, n. 10, p. 2609–2613, 2014.

GUG, J.; SOBKOWICZ, M. J. Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly ( lactic acid )/ polyamide blends by reactive compatibilization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43350, p. 1–12, 2016.

HASSAN, A.; WAHIT, M. U.; CHEE, C. Y. Mechanical and morphological properties of PP/NR/LLDPE ternary blend—effect of HVA-2. **Polymer Testing**, v. 22, n. 3, p. 281–290, maio 2003.

HAWORTH, B.; CHADWICK, D.; CHEN, L. Thermoplastic composite beam structures from mixtures of recycled HDPE and rubber crumb for acoustic energy absorption. **Journal of thermoplastic composite**, p. 1–24, 2016.

ILGIN, M. A.; GUPTA, S. M. Environmentally conscious manufacturing and product recovery (ECMPRO): A review of the state of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 3, p. 563–591, 2010.

ISO 15270. **Plastics-Guidelines for the recovery and recycling of plastics waste**. [s.l: s.n.].

JOSE, J.; NAG, A.; NANDO, G. B. Processing and characterization of recycled polypropylene and acrylonitrile butadiene rubber blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 155–166, 2010.

JOSE, S. et al. EUROPEAN POLYMER Phase morphology , crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene / high density polyethylene blends. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2105–2115, 2004.

KADHIM, L. F. Studying The Properties of PP / LDPE polymer blend. **Journal of Babylon University/Engineering Sciences**, v. 25, n. 1, p. 193–201, 2017.

KAI, X. et al. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). **Energy Conversion and Management**, v. 181, n. 2, p. 202–213, 2019.

KANDOLA, B. K.; NDIAYE, M.; PRICE, D. Quantification of polymer degradation

during melt dripping of thermoplastic polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 106, p. 16–25, 2014.

KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Progress in Materials Science Recent advances in fiber / matrix interphase engineering for polymer composites. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 1–43, 2015.

KATE, A. S.; BASAVARAJU, K. C. A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer. **Polymer Testing**, v. 65, n. November 2017, p. 369–373, 2018.

KODAMA, Y.; BARSBAY, M.; GÜVEN, O. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) grafted polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric by  $\gamma$ -initiation: Synthesis, characterization and benefits of RAFT mediation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 105, p. 31–38, 2014.

KONG, M. et al. Formation and Stability of String Phase in Polyamide 6 / Polystyrene Blends in Confined Flow : Effects of Nanoparticles and Blend Ratio. **AIChE Journal**, v. 62, n. 2, 2016.

KOVAČEVIĆ, T. et al. New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 127, p. 1–14, 2017.

LEE, M. J.; RAHIMIFARD, S. An air-based automated material recycling system for postconsumer footwear products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 69, p. 90–99, 2012.

LIN, J. H. et al. Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8850–8859, 2015.

LOOS, J.; BONNET, M.; PETERMANN, J. Morphologies and mechanical properties of syndiotactic polypropylene (sPP)/ polyethylene (PE) blends. **Polymer**, v. 41, n. 1, p. 351–356, jan. 2000.

LUZ, B.; ECHEVENGUA, C. **Vamos circular!** Disponível em: <<http://www.greennation.com.br/artigo/vamos-circular/4721>>. Acesso em: 23 set. 2019.

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

MAJEWSKY, M. et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 507–511, 2016.

MARIS, J. et al. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, n. November 2017, p. 245–266, 2018.

MARQUES, A.; GUEDES, G.; FERREIRA, F. Leather wastes in the Portuguese footwear industry: New framework according design principles and circular economy. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 303–308, 2017.

MIANDAD, R. et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 119, p. 239–252, 2017.

MILLAR, N.; MCLAUGHLIN, E.; BÖRGER, T. The Circular Economy: Swings and Roundabouts? **Ecological Economics**, v. 158, n. April 2018, p. 11–19, 2019.

MINITAB. Interpretar os principais resultados para ANOVA balanceada. 2019.

MMA. **Ministério do Meio Ambiente - Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos>>.

MONRABAL, B.; DEL HIERRO, P. Characterization of polypropylene-polyethylene blends by temperature rising elution and crystallization analysis fractionation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 4, p. 1557–1561, 2011.

MORENO, P. et al. Caracterización Mecánica Y Morfológica De Termoplásticos Reciclados Espumados Reforzados Con Sub Productos De Madera. **Ciencia y tecnología**, v. 15, n. ahead, p. 0–0, 2013.

MOURAD, A. H. I. Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends. **Materials and Design**, v. 31, n. 2, p. 918–929, 2010.

MUNI, R. et al. An overview of mechanical properties and durability of glass-fibre reinforced recycled mixed plastic waste composites. **Materials and Design**, v. 62, p. 98–112, 2014.

NIKE. **What Is Nike's Reuse-A-Shoe Program?** Disponível em: <<https://www.nike.com/help/a/recycle-shoes>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

NONATO, R. C.; BONSE, B. C. A study of PP/PET composites: Factorial design, mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 56, p. 167–173, 2016.

NOWAKOWSKI, P.; MRÓWCZYŃSKA, B. Towards sustainable WEEE collection and transportation methods in circular economy - Comparative study for rural and urban settlements. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 135, n. February, p. 93–107, 2018.

OLIVEIRA, A. D. DE et al. **Efeito da concentração do grupo anidrido maleico do compatibilizante na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas PA6/AES**. (21º CBECIMAT, Ed.)21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014

OLIVEIRA, R. A. DE. **Comportamentos, térmico e mecânico, de compósitos de polipropileno e resíduo da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2014.

OLIVEIRA, J. A. S. A.; MORAIS, V. M. F.; MONTE, M. J. S. Thermodynamic properties of phase transitions of phenyl derivatives of maleic anhydride and oxazole. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 131, p. 489–494, 2019.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 293–303, 2009.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products — A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 233–248, 2010.

PARFITT, J. Analysis of household waste composition and factors driving waste increases. **WRAP, Banbury, UK**, n. October, 2002.

PĂRPĂRIȚĂ, E. et al. TG/FT-IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 13–20, 2014.

PHILIP, P. et al. Preparation and characterisation of surface roughened PMMA electrospun nanofibers from PEO - PMMA polymer blend nanofibers. **Polymer Testing**, v. 74, n. October 2018, p. 257–265, 2019.

PICCOLI MORENO, H. **APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DMAIC NO GERENCIAMENTO**. [s.l.] UNESP, 2016.

PIRES, P. G.; MAIA, A. A.; DE PAIVA, J. M. Effect of high pressure laminate residue on the mechanical properties of recycled polypropylene blends. **Polymer Testing**, v. 80, n. January, p. 106104, 2019.

PLASTICSEUROPE. **Annual Review 2017-2018**. Brussels – Belgium: [s.n.]. Disponível em: <[www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org)>.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2019**. Brussels – Belgium: [s.n.]. Disponível em: <[www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org)>.

PLOCHOCKI, A. P.; DAGLI, S. S.; ANDREWS, R. D. The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, n. 12, p. 741–752, jun. 1990.

POLZER, V. R.; PISANI, M. A. J.; PERSSON, K. M. The importance of Extended Producer Responsibility and the National Policy of Solid Waste in Brazil. **International Journal Environment and Waste Management**, v. 18, n. 2, p. 101–119, 2016.

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

RANA, A. K.; MANDAL, A.; BANDYOPADHYAY, S. Short jute fiber reinforced polypropylene composites: Effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 6, p. 801–806, 2003.

ROBESON, L. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. **Polymers**, p. 1251–1265, 2014.

ROSTAMI, S.; AQIDA, S. N. Polymer Blends: Structure and Properties. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, n. February, 2018.

RUNT, J.; HUANG, J. **Polymer blends and copolymers**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 2007. v. 3

SAMARTH, N. B.; MAHANWAR, P. A. Study and characterization of LDPE/Polyolefin elastomer and LDPE/EPDM blend: effect of chlorinated water on blend performance. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 62–72, 2017.

SCHNEIDER, E. L. et al. Recycling Footwear Industry Waste and Evaluation the Deterioration in Soil. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, p. 2178–2192, 2018.

SHENOY, A. V.; SAINI, D. R. Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I. **Advances in Polymer Technology**, v. 6, n. 2, p. 125–145, 1986.

SILVA, D. F. et al. Avaliação das propriedades mecânicas de blendas de poliestireno / composto de borracha reciclada ( SBRr ). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 92–97, 2014.

SINCTRONICS. **CENTRO DE INOVAÇÃO EM TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL**. Disponível em: <<http://www.sinctronics.com.br/>>.

SOARES, B. G.; LIVI, S. **Novel Techniques for the Preparation of Different Epoxy / Rubber Blends**. [s.l: s.n.].

SOUZA, A. M. C. DE; DEMARQUETTE, N. R. Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 201–212, 2001.

SPADETTI, C. **Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno Pós-consumo Reforçados com Fibras de Celulose**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2015.

STRAPASSON, R. et al. Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 468–473, 2005.

SURESH, S. S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Effect of nitrile rubber on mechanical, thermal, rheological and flammability properties of recycled blend. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 370–378, 2019.

TAI, C. .; LI, R. K. .; NG, C. . Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends. **Polymer Testing**, v. 19, n. 2, p. 143–154, abr. 2000.

TEH, J. W. Structure and properties of polyethylene–polypropylene blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, n. 2, p. 605–618, fev. 1983.

TORRECILLAS, H. V; COSTA, L. C.; SOUZA, A. M. C. Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP / SEBS / MMT and PP / SEBS / PPgMA / MMT blends. **Polymer Testing**, v. 72, n. October, p. 322–329, 2018.

UNIÃO EUROPEIA. **União Europeia**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/>>.

US EPA. **Cleaning Up Electronic Waste (E-Waste)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/international-cooperation/cleaning-electronic-waste-e-waste>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

WANG, D. et al. A facile evaluation on melt crystallization kinetics and thermal properties of low-density polyethylene (LDPE)/Recycled polyethylene terephthalate (RPET) blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 2, n. 3, p. 126–135, 2019.

WONG, A. C. Y.; LAM, F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. **Polymer Testing**, v. 21, n. 6, p. 691–696, 2002.

XIA, Z. et al. Effect of PS- b -PCL Block Copolymer on Reaction-Induced Phase Separation in Epoxy / PEI Blend. **Journal of Materials Science**, p. 1395–1402, 2014.

XU, L. et al. Fabrication of Complex Polymer Nanostructures from Thin Polymer Blend Films. **Polymer**, v. 171, n. January, p. 115–120, 2019.

XU, Y. et al. Evaluating WEEE recycling innovation strategies with interacting sustainability-related criteria. **Journal of Cleaner Production**, v. 190, p. 618–629, 2018.

YANG, H. S.; GARDNER, D. J.; NADER, J. W. Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 12, p. 2028–2035, 2011.

YAO, Y. et al. Thermosetting epoxy resin / thermoplastic system with combined shape memory and self-healing properties. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 1, p. 15021,

2015.

YIN, S. et al. Mechanical Reprocessing of Polyolefin Waste: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 12, p. 21–25, 2015.

ZHANG, Z. et al. The present situation of the old shoes recycling and the existing old shoes treatment method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 382, n. 3, p. 0–6, 2018.

ZHANG, Z.; WANG, C.; MAI, K. Reinforcement of recycled PET for mechanical properties of isotactic polypropylene. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, n. xxxx, p. 1–8, 2019.

ZHENG, Y. et al. The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 600–606, 2009.

ZHENG, Y. et al. Improving Mechanical Properties of Recycled Polypropylene-based Composites Using TAGuchi and ANOVA Techniques. **Procedia CIRP**, v. 61, p. 287–292, 2017.

ZHOU, X. et al. Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate). **Waste Management**, v. 85, p. 164–174, 2019.

ZHUO, C.; LEVENDIS, Y. A. Upcycling Waste Plastics into Carbon Nanomaterials : A Review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39931, p. 1–14, 2014.



## APÊNDICE A

Figura - Corpos de provas injetados com a matriz de PE/PP fixa.

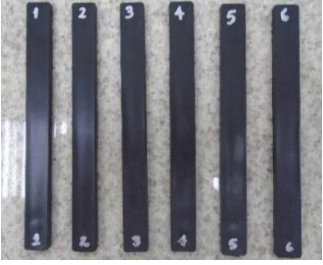








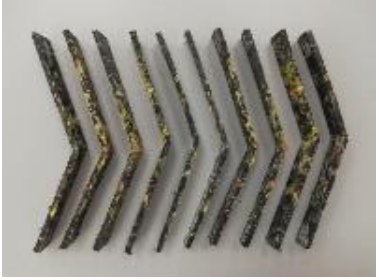
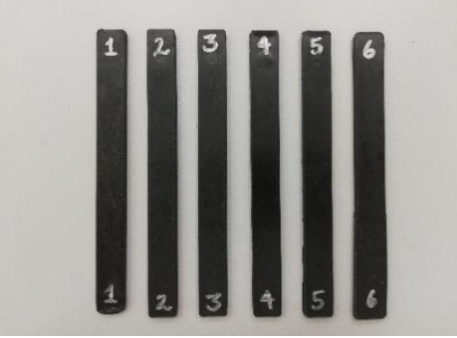




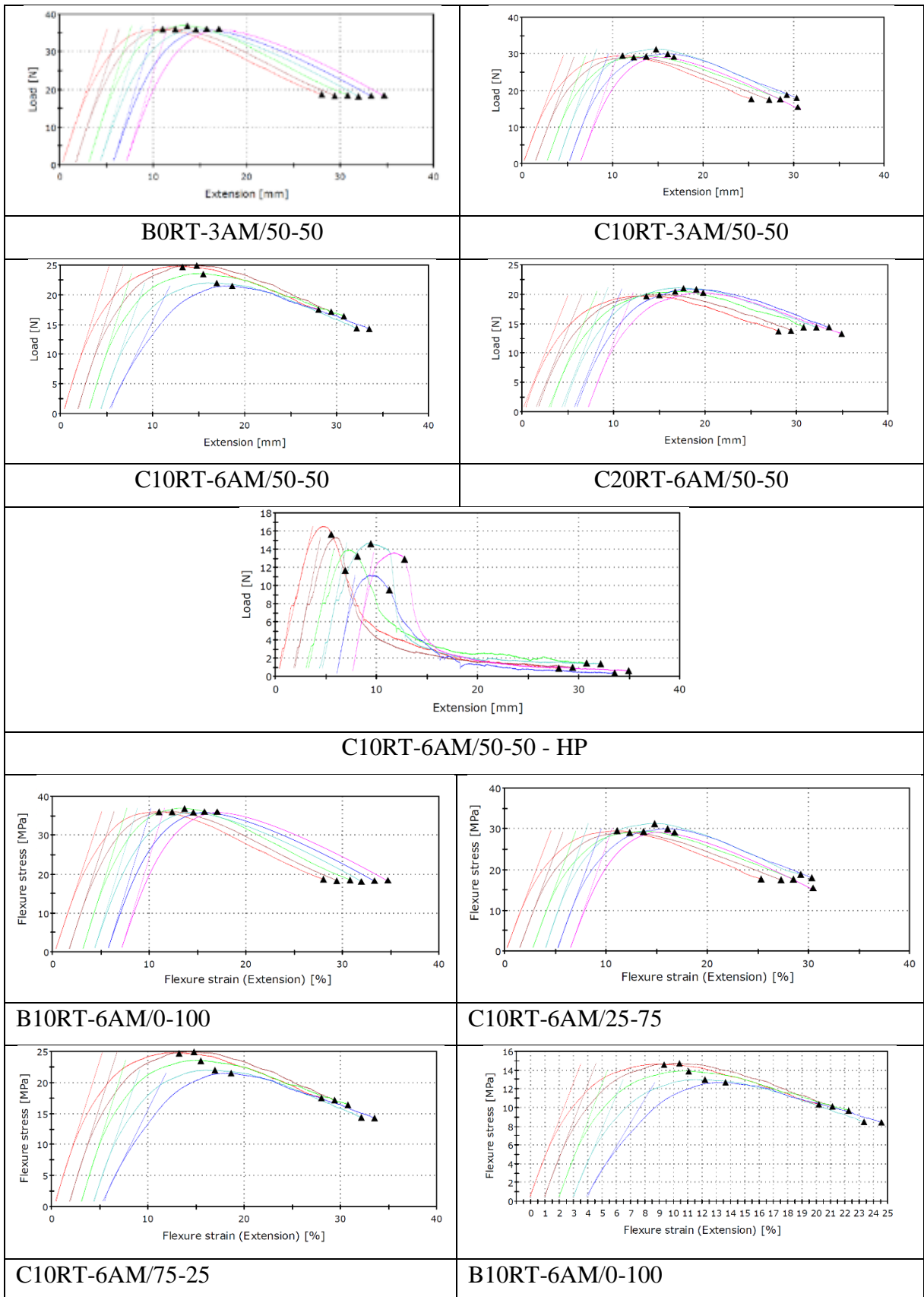
Corpos de prova antes dos ensaios de flexão	Corpos de prova após os ensaios de flexão.
	
B0RT-3AM/50-50	
	
C10RT-3AM/50-50	
	
C10RT-6AM/50-50	
	
C20RT-6AM/50-50	
	
C10RT-6AM/50-50 - HP	

Figura - Corpos de provas injetados com o AM/RT fixo.

Corpos de prova antes dos ensaios de flexão	Corpos de prova após os ensaios de flexão.
	
B10RT-6AM/0-100	
	
C10RT-6AM/25-75	
	
C10RT-6AM/75-25	
	
B10RT-6AM/0-100	









**APÊNDICE – A2**

**Gráficos dos ensaios de flexão**






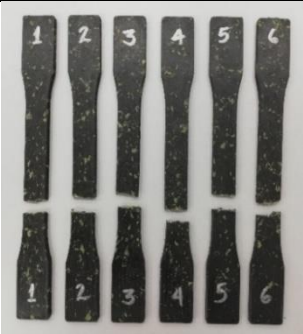
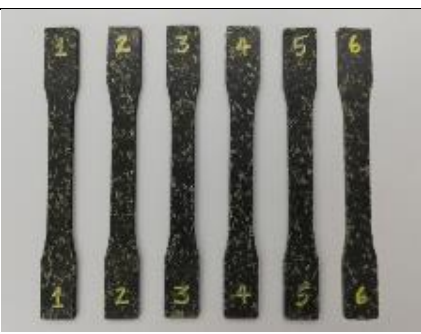

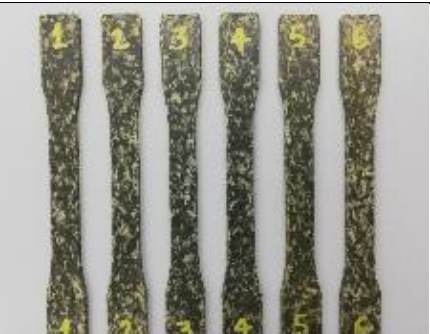

## APÊNDICE B

Corpos de prova injetados com a matriz de PE/PP fixa.

Corpos de prova antes dos ensaios de tração	Corpos de prova após os ensaios de tração.
	
B0RT-3AM/50-50	
	
C10RT-3AM/50-50	
	
C10RT-6AM/50-50	
	
C20RT-6AM/50-50	

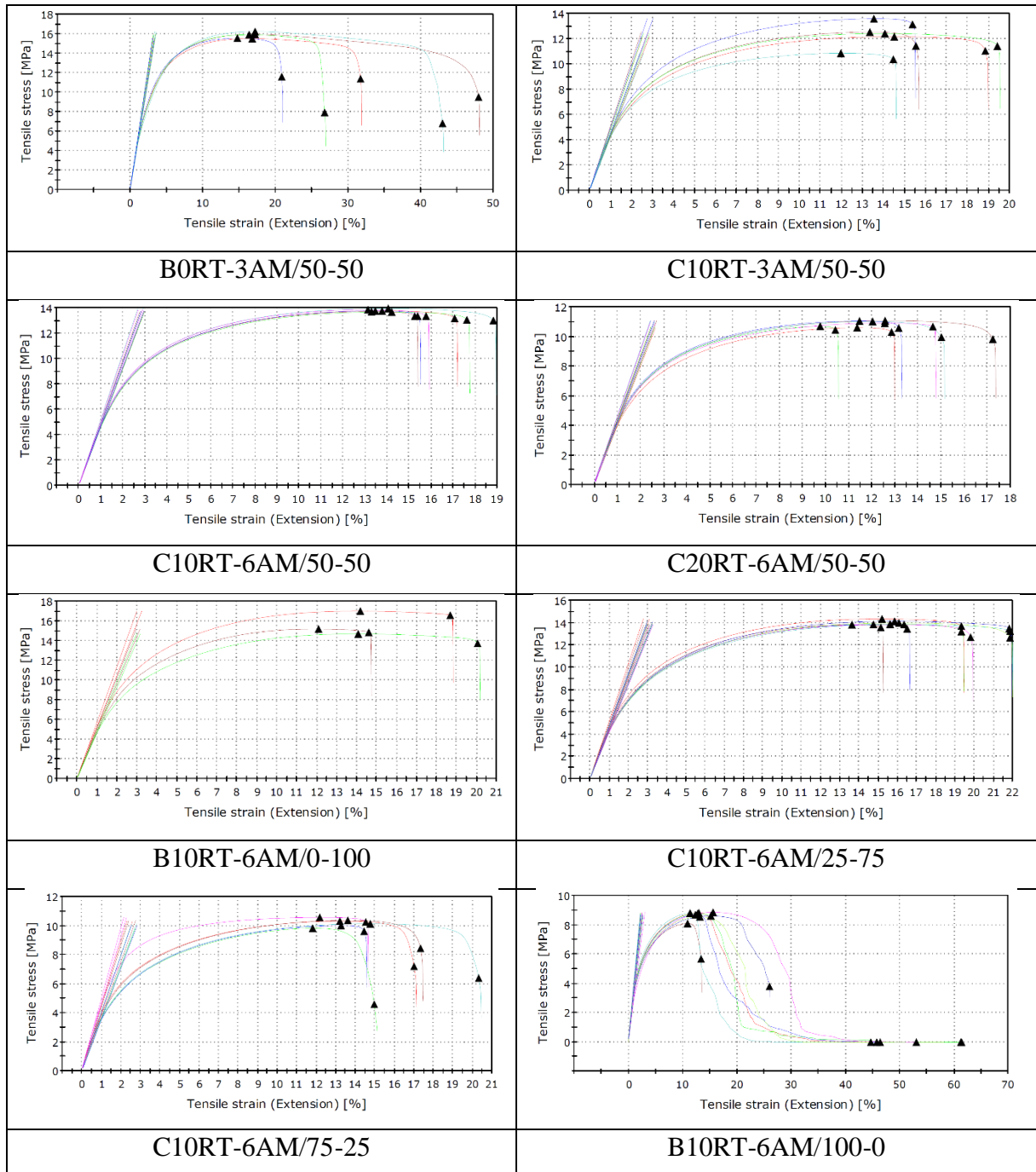


Corpos de prova injetados com o AM/RT fixo.

Corpos de prova antes dos ensaios de flexão	Corpos de prova após os ensaios de flexão.
	
B10RT-6AM/0-100	
	
C10RT-6AM/25-75	
	
C10RT-6AM/75-25	
	
B10RT-6AM/100-0	

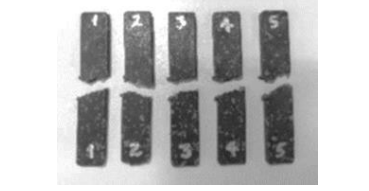
## APÊNDICE – B2

Figura: Curvas dos ensaios de tração dos corpos de prova injetados















## APÊNDICE C

Corpos de prova injetados com a matriz de PE/PP fixa.

Antes dos ensaios de flexão	Corpos de prova entalhados	Após dos ensaios de flexão
		
B0RT-3AM/50-50		
		
C10RT-3AM/50-50		
		
C10RT-6AM/50-50		
		
C20RT-6AM/50-50		
		
C10RT-6AM/50-50 - HP		



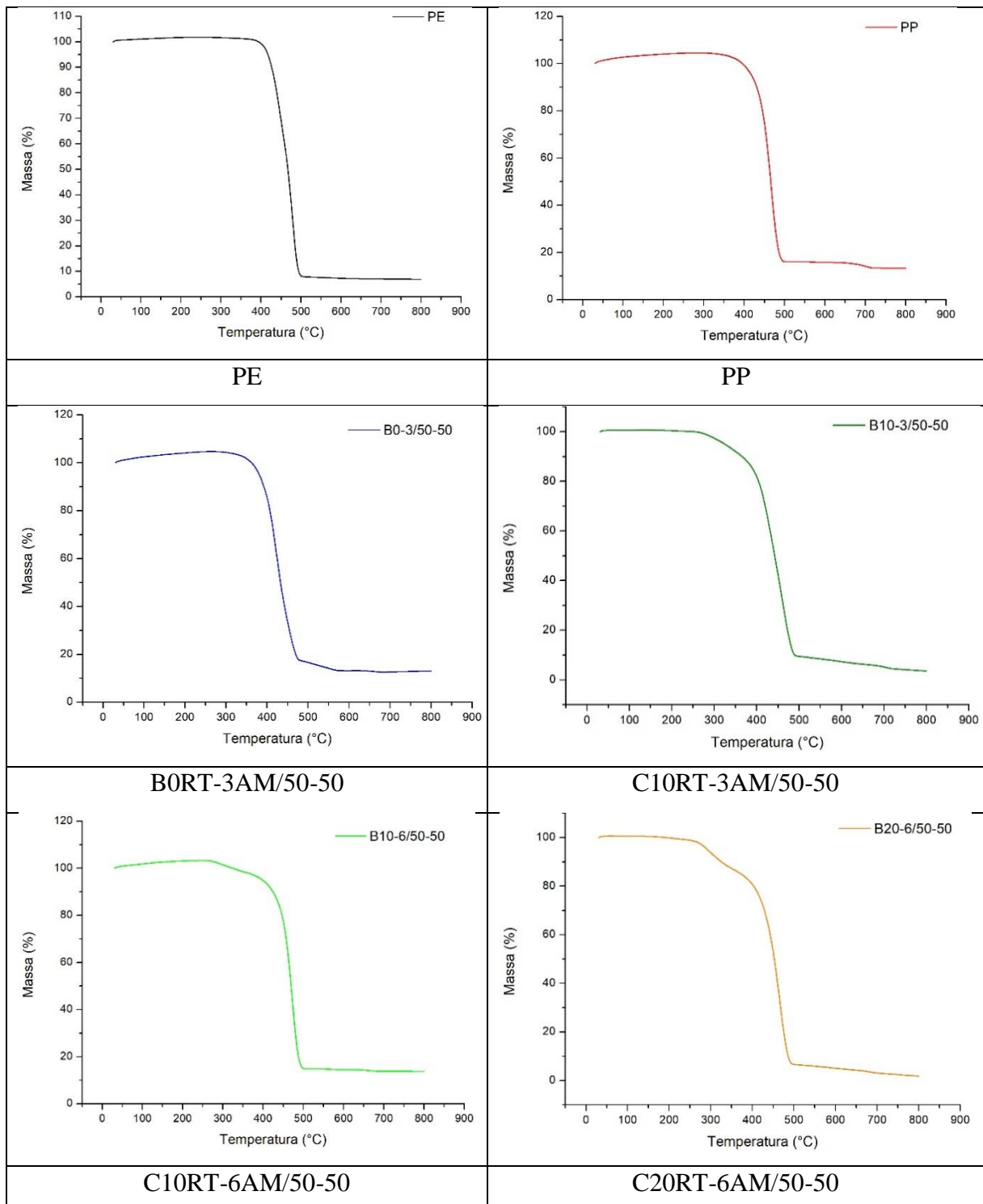
Corpos de provas injetados com o AM/RT fixo.

Antes dos ensaios de flexão	Corpos de prova entalhados	Após dos ensaios de flexão
		
B10RT-6AM/0-100		
		
C10RT-6AM/25-75		
		
C10RT-6AM/75-25		
		
B10RT-6AM/100-0		



## APÊNDICE D

### Curvas de TG



## APÊNDICE E

## Curvas de DSC

