

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**APROVEITAMENTO DE CAREPA E E-CAT NO**  
**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO**  
**RECICLADO E MODIFICADO COM AGENTES OXIDANTES**

**Isabel Matos Fraga**

**2010**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**APROVEITAMENTO DE CAREPA E E-CAT NO  
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO  
RECICLADO E MODIFICADO COM AGENTES OXIDANTES**

**ISABEL MATOS FRAGA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Dilma Alves Costa**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ  
Dezembro de 2010

668.4234

F811a

Fraga, Isabel Matos, 1984-

T

Aproveitamento de Carepa e E-cat no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes / Isabel Matos Fraga – 2010.

120 f. : il.

Orientador: Dilma Alves Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 110-120.

1. Polietileno – Teses. 2. Compósitos poliméricos - Teses. 3. Agentes oxidantes – Teses. I. Costa, Dilma Alves, 1955-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ISABEL MATOS FRAGA**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 08/12/2010

---

Dilma Alves Costa. (Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
Orientadora

---

Emília Martins Ribeiro. (Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>/Departamento de arquitetura e urbanismo/IT/UFRRJ)

---

Márcia Christina Amorim Moreira Leite. (Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>/Departamento de química orgânica/IQ/UERJ)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser tão presente em minha, manifestando seu amor em coisas que aos meus olhos parecem ser tão simples, provando o quanto ele trabalha pra me fazer feliz. A ele devo a minha vida, ele é a razão de todas as coisas. Ele é o alfa e o ômega, o princípio e o fim. E por me amar de uma forma tão inexplicável, colocou pessoas tão especiais na minha caminhada que merecem ser honradas nesse agradecimento.

Agradeço aos meus pais, pessoas simples, que me ensinaram a ter iniciativa, batalhar pelos meus objetivos, ir além das minhas forças. Ensinaram-me a compartilhar, a dividir e a se importar com o próximo. A eles devo o meu caráter, meus valores, devo todo meu amor.

Agradeço às minhas irmãs e sobrinhos que tanto amo, e que tanto alegram meu coração.

Ao meu marido, meu amor, meu sonho realizado, que compartilhou dos momentos mais difíceis, mesmo estando longe se manteve presente, sem ele tudo seria mais difícil. Vou te amar por toda vida, obrigada pela paciência, pelo cuidado e pelo amor.

À minha orientadora, Dilma, uma mulher admirável por seu conhecimento científico e sua capacitação didática. Marcante também, por sua sensibilidade e carisma. E por unanimidade é amada e querida nessa universidade. Foi muito bom passar esses momentos ao seu lado, aprendi, cresci e te admiro cada vez mais.

Agradeço à todo corpo docente do departamento de engenharia química da UFRRJ, além de todos os funcionários, cada um contribuiu de alguma forma para meu crescimento e formação. Em especial, agradeço aos professores Cláudia Míriam Scheid e Maurício Cordeiro Mancini por ministrar aulas tão preciosas com tanta clareza, com uma didática excelente que nos faz perceber o quanto amam o que fazem.

Agradeço também ao professor Ormino Domingues Gamallo pela generosidade e humildade. Agradeço por ser tão presente nos laboratórios, por sempre se dispor a ajudar e por sempre ter uma boa idéia para fornecer. Você contribuiu muito para esse trabalho.

Agradeço ao Professor Lindoval do laboratório de catálise dessa universidade por sempre disponibilizar seu laboratório e equipamentos que foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao Marco Fraga e Renata Santos do laboratório de catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) por realizar todas as análises termogravimétricas com muita presteza.

Agradeço também, ao Luiz Lima e Antonieta do CETEM, pela realização das análises de Microscopia.

Agradeço ao Elvis e Vitor Pita do LAPTEC/IMA-UFRJ, pela disponibilidade na realização das análises de MFI e Resistência ao impacto.

Muitos foram os amigos presentes nessa caminhada, pessoas que agora estão inseridas na minha vida de alguma forma. Sempre vou me lembrar do café na sala de informática da pós, com a Bel, Joice, Eduardo e o Vô. Vou lembrar também, das risadas com Samantha, Bruna e Thalita no laboratório. Vocês foram muitos especiais.

Aos amigos do alojamento da pós-graduação da UFRRJ, obrigada pela companhia, e diversão em todo tempo.

Em especial a minha amiguinha Joice trazida por Deus para estar ao meu lado compartilhando de muitos momentos, me perdoe pelas vezes que me fiz ausente. Amo você.

À todos que fazem meu dia ter alegria, que passam por mim com um “bom dia”, que me fazem lembrar que estou viva, que me fazem perceber que nunca estou sozinha.

À UFRRJ, lugar onde cresci e amadureci, onde tive sonhos e os realizei, onde sonhei de novo. Nunca me esquecerei de nenhum momento vivido.

## RESUMO

FRAGA, I. M. **Aproveitamento de Carepa e E-cat no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Feral Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

As pesquisas sobre a reciclagem de resíduos industriais vêm sendo intensificadas em todo o mundo a fim de aumentar a qualidade do produto reciclado e propiciar maior eficiência do sistema produtivo. O reaproveitamento de materiais plásticos também tem crescido nos últimos anos, com o Brasil melhorando seu posicionamento no mercado. Nesse sentido, essa dissertação objetivou o desenvolvimento de materiais compósitos utilizando como matriz, o polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec), tratado quimicamente com agentes oxidantes e como cargas, resíduos de Carepa e E-cat. O PEBDrec foi submetido a tratamento com agentes oxidantes com o objetivo de causar modificações na sua estrutura química e, propiciar uma melhoria na compatibilidade com os resíduos de carepa e E-cat. Foram produzidos compósitos de PEBDrec tratado com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e carepa; PEBDrec tratado com peróxido de hidrogênio e E-cat; PEBDrec tratado com permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) e carepa e PEBDrec tratado com permanganato de potássio e E-cat. Também foram obtidos compósitos de PEBDrec não tratado misturado a carepa ou E-cat, para avaliar a ação do agente oxidante na compatibilidade entre a matriz polimérica e as cargas utilizadas. Os resultados obtidos pelas análises de FTIR, DRX, TGA, MEV e ensaios mecânicos mostraram que os compósitos de PEBDrec tratado com os agentes oxidantes apresentaram uma boa interação entre a fase dispersa e a matriz polimérica em comparação aos compósitos de PEBDrec sem o tratamento químico, e essa compatibilidade foi melhor para as menores proporções. Porém, essa boa interação acarretou em uma diminuição da estabilidade térmica dos compósitos, em relação a matriz polimérica. Também foi possível observar que o agente oxidante  $KMnO_4$  foi mais eficaz no aumento da compatibilidade entre o polímero e o E-cat, enquanto que o agente oxidante  $H_2O_2$  atuou mais fortemente no aumento da compatibilidade entre o polímero e a carepa. Os compósitos de PEBDrec não tratado, em comparação aos compósitos de PEBDrec tratados com  $H_2O_2$  e tratados com  $KMnO_4$ , apresentaram uma menor absorção de água, indicando que o tratamento químico foi eficaz para modificar a estrutura do polímero deixando sua superfície com maior polaridade e conferindo aos compósitos de PEBDrec tratado quimicamente uma maior afinidade pela água. Porém um material mais resistente mecanicamente só foi obtido com o polímero não tratado. A incorporação das cargas na matriz polimérica praticamente não alterou a densidade desses materiais compósitos, indicando que apesar de eles serem materiais cristalinos, eles apresentam baixa densidade, sendo possível suas aplicações no ramo da construção civil.

**Palavras-chave:** Polietileno de baixa densidade reciclado, compósitos, agentes oxidantes.

## ABSTRACT

FRAGA, I. M. **Use of Scale e E-cat on the development of composites of recycled and modified polietilen with oxidizing agents.** 2010. 120 f. Dissertation (Master Science in Chemical Engineering). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Feral Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

The researches on recycling of industrial wastes has been stepped up around the world to enhance the quality of the recycled product and provide greater efficiency of the productive system. The recycling of plastic materials has also grown in recent years, with Brazil improving its market position. In this way, this work aimed the development of composite materials using as a matrix, the low density polyethylene recycled (PEBDrec), chemical treated with oxidizing agents and, as fillers, E-cat and waste of scale. The PEBDrec was treated with oxidizing agent in order to cause modifications over its chemical structure and to improve compatibility with the residues of scale and E-cat. Were produced composites of PEBDrec treated with hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and scale; PEBDrec treated with hydrogen peroxide and E-cat; PEBDrec treated with potassium permanganate ( $KMnO_4$ ) and scale and PEBDrec treated with potassium permanganate and E-cat. Were also obtained composites of PEBDrec untreated and mixed with scale or E-cat, to evaluate the action of the oxidizing agent in the compatibility between fillers that were used and the polymer matrix. The results obtained by the analysis of FTIR, XDR, TGA, SEM and mechanicals tests presented that the composites of PEBDrec treated with oxidizing agents showed a good interaction between the dispersed phase and the polymer matrix in comparison to composites PEBDrec without chemical treatment, and this compatibility was better for the lowest proportions. But this good interaction resulted in a decrease of thermal stability of composites in relation to the polymer matrix. It was also observed that the oxidizing agent  $KMnO_4$  was more effective in increasing the compatibility between the polymer and the E-cat, while the oxidizing agent  $H_2O_2$  acted more strongly on increasing the compatibility between the polymer and scale. The composites of PEBDrec untreated, compared to the composites of PEBDrec treated with  $H_2O_2$  and treated with  $KMnO_4$ , had a lower water absorption, indicating that chemical treatment was effective to modify the structure of the polymer, inducing the surface to a greater polarity, giving the chemical treated composites of PEBDrec a higher affinity to water. However a material more mechanical resistant was obtained just with the untreated polymer. The incorporation of the charges in the polymer matrix did not change the density of the material composites, indicating that despite of these materials be crystalline, they present low density, being possible to be used in civil construction.

**Keywords:** recycled low density polyethylene, composite, oxidizing agents.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Representação esquemática da estrutura do PEBD (COUTINHO <i>et al.</i> , 2003)	7
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática de um grão de catalisador (FAY, 2006)	15
<b>Figura 3</b> - Aspecto do polietileno (PEBDrec) na forma de pellets	23
<b>Figura 4</b> - Aspecto da carepa fornecida pela Gerdau-Cosigua S.A	23
<b>Figura 5</b> - Aspecto do E-cat fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A	24
<b>Figura 6</b> - Moinho de facas (Laboratório de LABEQ/DEQ/UFRRJ, 2009)	25
<b>Figura 7</b> – PEBDrec moído	25
<b>Figura 8</b> – PEBDrec sendo tratado quimicamente com $Kmno_4$ a $45^{\circ}C$ .	26
<b>Figura 9</b> - PEBDrec após exposição ao tratamento dos agentes oxidantes: (a) PEBDrec tratado com $H_2O_2$ ; (b) PEBDrec tratado com $KMnO_4$	27
<b>Figura 10</b> - Corpos de prova para ensaio de absorção de água, segundo ASMT D570.	30
<b>Figura 11-</b> (a) Aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por $H_2O_2$ , (b) aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por $KMnO_4$	31
<b>Figura 12-</b> Etapas da preparação dos compósitos no misturador HAAKE PolyLab OS da UFRRJ	32
<b>Figura 13-</b> Corpos de provas confeccionados por compressão para ensaio de resistência ao impacto.	33
<b>Figura 14-</b> Difratoograma de raios X do PEBDrec não tratado	34
<b>Figura 15-</b> Espectros na região do infravermelho do PEBDrec.	35
<b>Figura 16-</b> Curva Termogravimétrica do PEBDrec.	36
<b>Figura 17-</b> Micrografias de partículas de PEBDrec em diferentes resoluções: (a) 250x; (b) 500x; (c) 1000x; (d)2000x	36
<b>Figura 18</b> - Espectros de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com $H_2O_2$ , em diferentes tempos.	37
<b>Figura 19</b> - Espectros de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com $KMnO_4$ , em diferentes tempos.	37
<b>Figura 20</b> – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com $H_2O_2$ , na região de $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ .	39
<b>Figura 21</b> – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com $KMnO_4$ , na região de $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ .	39
<b>Figura 22</b> – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com $H_2O_2$ e $KMnO_4$ , nas regiões de $1480-1450\text{ cm}^{-1}$ .	40
<b>Figura 23</b> – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com $H_2O_2$ e $KMnO_4$ , nas regiões de $740-710\text{ cm}^{-1}$ .	40
<b>Figura 24</b> – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com $H_2O_2$ e $KMnO_4$ , nas regiões de $1000-850\text{ cm}^{-1}$ .	40
<b>Figura 25</b> – Índices de grupos carbonila (IC) e grupos vinila (IV) em relação ao PEBDrec tratado e não tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$ e $KMnO_4$ ), em diferentes tempos.	41
<b>Figura 26</b> – Índices de cristalinidade (X) obtidos a partir de FTIR, em relação ao PEBDrec tratado e não tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$ e $KMnO_4$ ), em diferentes tempos	42
<b>Figura 27</b> – Efeito do agente oxidante e do tempo de exposição no índice de fluidez (MFI) do PEBDrec	43
<b>Figura 28</b> - Difratoograma do PEBDrec contendo os picos característicos de DRX, relacionados à estrutura ortorrômbica do polímero	44



<b>Figura 29</b> - Difratomogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em diferentes tempos	45
<b>Figura 30</b> – Detalhamento dos difratogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , na região entre 10-30° (2θ).	45
<b>Figura 31</b> - Difratomogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com KMnO <sub>4</sub> , em diferentes tempos	45
<b>Figura 32</b> – Detalhamento dos difratogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com KMnO <sub>4</sub> , na região entre 10-30° (2θ).	45
<b>Figura 33</b> – Efeito do agente oxidante e do tempo de exposição nas intensidades dos picos de difração, referentes às estruturas monoclinica e ortorrômbica, do PEBDrec	46
<b>Figura 34</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec e do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ou KMnO <sub>4</sub> ), obtidos através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	47
<b>Figura 35</b> – Curva termogravimétrica do PEBDrec não tratado e tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48
<b>Figura 36</b> – Curva termogravimétrica do PEBDrec não tratado e tratado com KMnO <sub>4</sub>	49
<b>Figura 37</b> – Micrografias do PEBDrec antes de ser submetido ao tratamento com os agentes oxidantes, em diferentes tempos de exposição	50
<b>Figura 38</b> – Micrografias do PEBDrec submetido ao tratamento com o agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em: a) 10 minutos de exposição; b) 20 minutos de exposição; c) 30 minutos de exposição	51
<b>Figura 39</b> – Micrografias do PEBDrec submetido ao tratamento com o agente oxidante KMnO <sub>4</sub> , em: a) 10 minutos de exposição; b) 20 minutos de exposição; c) 30 minutos de exposição.	52
<b>Figura 40</b> - Difrátograma de raios X da carepa.	53
<b>Figura 41</b> - Espectros na região do infravermelho da Carepa.	54
<b>Figura 42</b> - Curva Termogravimétrica da carepa.	54
<b>Figura 43</b> - Micrografias de partículas de Carepa em diferentes resoluções: (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x (FAY, 2006)	55
<b>Figura 44</b> - Difrátograma de raios X do E-Cat	56
<b>Figura 45</b> - Espectros na região do infravermelho do E-Cat.	56
<b>Figura 46</b> - Curva termogravimétrica do E-Cat.	57
<b>Figura 47</b> - Micrografias de partículas de E-Cat em diferentes resoluções: (a) 35x; (b) 200x; (c) 500x; (d)5000x (FAY, 2006)	58
<b>Figura 48</b> – Difratomogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa, nas diferentes composições	59
<b>Figura 49</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	60
<b>Figura 50</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa, nas diferentes composições, na região entre 25-60° (2θ)	60
<b>Figura 51</b> – Difratomogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat, nas diferentes composições	61
<b>Figura 52</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	62
<b>Figura 53</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° (2θ)	62
<b>Figura 54</b> – Difratomogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa, nas diferentes composições	63
<b>Figura 55</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	63
<b>Figura 56</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec	63

KMnO <sub>4</sub> /carepa, nas diferentes composições, na região entre 25-60° (2θ)	
<b>Figura 57</b> – Difrátogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat, nas diferentes composições	64
<b>Figura 58</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	65
<b>Figura 59</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° (2θ)	65
<b>Figura 60</b> – Difrátogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições	65
<b>Figura 61</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	66
<b>Figura 62</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições, na região entre 25-60° (2θ)	66
<b>Figura 63</b> – Difrátogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições	67
<b>Figura 64</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)	67
<b>Figura 65</b> – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° (2θ)	67
<b>Figura 66</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec não tratado e tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e dos compósitos de PEBDrec trat. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	68
<b>Figura 67</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec não tratado e tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e dos compósitos de PEBDrec trat.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	69
<b>Figura 68</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec não tratado e tratado com KMnO <sub>4</sub> , e dos compósitos de PEBDrec trat. KMnO <sub>4</sub> /carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	70
<b>Figura 69</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec não tratado e tratado com KMnO <sub>4</sub> , e dos compósitos de PEBDrec trat. KMnO <sub>4</sub> /E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	71
<b>Figura 70</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	71
<b>Figura 71</b> – Gráfico dos Índices de cristalinidade (X <sub>c</sub> ) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0	72
<b>Figura 72-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 30 minutos e seus compósitos com carepa, em diferentes proporções	73
<b>Figura 73-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 30 minutos e seus compósitos com carepa, em diferentes proporções	74
<b>Figura 74-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções	75
<b>Figura 75-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> em 30 minutos e seus compósitos com E-cat, em diferentes proporções	77
<b>Figura 76-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec não tratado e seus compósitos com carepa, em diferentes proporções	78
<b>Figura 77-</b> Espectro de FTIR do PEBDrec não tratado e seus compósitos com E-cat, em diferentes proporções	78
<b>Figura 78</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	79
<b>Figura 79</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-	80

Cat em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	
<b>Figura 80</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	81
<b>Figura 81</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /E-cat, em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	81
<b>Figura 82</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	82
<b>Figura 83</b> – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat em diferentes proporções calculado a partir de FTIR	83
<b>Figura 84</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções	84
<b>Figura 85</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ em 30 minutos e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções	85
<b>Figura 86</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções	86
<b>Figura 87</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ em 30 minutos e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções	87
<b>Figura 88</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec não tratado e seus compósitos com carepa em diferentes proporções	88
<b>Figura 89</b> - Curvas termogravimétricas do PEBDrec não tratado e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções	89
<b>Figura 90</b> – Micrografias do compósito PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	90
<b>Figura 91</b> – Micrografias do compósito PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	91
<b>Figura 92</b> – Micrografias do compósito PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	92
<b>Figura 93</b> – Micrografias do compósito PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	93
<b>Figura 94</b> – Micrografias do compósito PEBDrec/carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	95
<b>Figura 95</b> – Micrografias do compósito PEBDrec/E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%	96
<b>Figura 96</b> - Densidade dos resíduos: Carepa e E-cat	97
<b>Figura 97</b> - Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ : PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa e PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat	97
<b>Figura 98</b> - Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ : PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /carepa e PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat	98
<b>Figura 99</b> - Densidades dos compósitos de PEBDrec não tratado: PEBDrec/carepa e PEBDrec/E-cat	99
<b>Figura 100</b> – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /carepa, em diferentes composições	102
<b>Figura 101</b> – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat, em diferentes composições	102
<b>Figura 102</b> – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /carepa, em diferentes composições	103
<b>Figura 103</b> - Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat, em diferentes composições	103
<b>Figura 104</b> – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec/carepa, em diferentes composições	104

**Figura 105** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec/E-cat, em diferentes composições

104

**Figura 106** – Gráfico de Resistência ao impacto dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  com a carepa e o E-cat, em diferentes composições

105

**Figura 107** – Gráfico de Resistência ao impacto dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  com a carepa e o E-cat, em diferentes composições

106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e do PELBD (COUTINHO <i>et al.</i> , 2003 citado por REDIGHIERI, 2006)	7
<b>Tabela 2</b> – Porcentagem dos óxidos de Ferro presentes nas carepas, (CUNHA, 2006)	13
<b>Tabela 3</b> – Quantificação dos teores de água e óleo presentes nas carepas (CUNHA, 2006)	14
<b>Tabela 4</b> - Óxidos presentes em E-cats encontrados em literatura, (SU <i>et al.</i> , 2000)	16
<b>Tabela 5</b> - Massa específica real de E-cat encontrada em literatura (SU <i>et al.</i> , 2000)	16
<b>Tabela 6:</b> Condições de tratamento químico do PEBDrec (NUNES <i>et al.</i> , 1997).	26
<b>Tabela 7</b> - Análise de FTIR do PEBDrec contendo as bandas mais características com seus respectivos grupos funcionais, números de onda e modos vibracionais (CORRALES <i>et al.</i> , 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA <i>et al.</i> , 2010).	38
<b>Tabela 8-</b> Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec e do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$ ou $KMnO_4$ ), obtidos através dos difratogramas de raio X e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho	47
<b>Tabela 9-</b> Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ e E-cat	100
<b>Tabela 10-</b> Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com $KMnO_4$ e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com $KMnO_4$ e E-cat	100
<b>Tabela 11-</b> Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec não tratado e carepa; e dos compósitos de PEBDrec não tratado e E-cat	101

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	3
2.1 Reciclagem de Resíduos sólidos	3
2.2 Polietileno	5
2.2.1 Polietileno de baixa densidade	7
2.3 Modificação da Superfície de Polímeros	8
2.3.1 Tratamento químico	8
2.3.2 Plasma	9
2.3.3 Corona	11
2.3.4 Foto-oxidação	12
2.4 Carepa	12
2.5 Catalisador de equilíbrio (E-CAT)	14
2.6 Compósitos Poliméricos	17
2.7 Materiais de Revestimentos	20
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	23
3.1 Materiais	23
3.2 Equipamentos Utilizados	24
3.3 Metodologia	25
3.3.1 Moagem do PEBDrec	25
3.3.2 Tratamento da superfície das partículas do PEBDrec com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e com KMnO <sub>4</sub> separadamente.	26
3.3.3 Análise da massa específica real	27
3.3.4 Caracterização: Polímero, Resíduos e Compósitos	27
3.3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	27
3.3.4.2 Difração de raio X (DRX)	28
3.3.4.3 Índice de Fluidez (MFI)	28
3.3.4.4 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	28
3.3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
3.3.4.6 Absorção de água	29
3.3.4.7 Densidade dos compósitos	30
3.3.5 Desenvolvimento dos Compósitos	30
3.3.6 Propriedade Mecânica	32
3.3.6.1 Resistência ao impacto	32
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	34
4.1 Caracterização do Polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec)	34
4.1.1 Massa específica real	34
4.1.2 Difração de raios X (DRX)	34
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	35
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.2 Modificação da superfície do PEBDrec através da submissão ao tratamento químico	36
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36

4.2.2 Índice de fluidez (MFI)	43
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	44
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	47
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
4.3 Caracterização dos resíduos incorporados como cargas na fabricação dos compósitos	52
4.3.1 Caracterização da Carepa	52
4.3.1.1 Massa específica real	52
4.3.1.2 Difração de raios X (DRX)	52
4.3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Forrier (FTIR)	53
4.3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	54
4.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4.3.2 Caracterização do Catalisador de equilíbrio (E-Cat)	55
4.3.2.1 Massa específica real	55
4.3.2.2 Difração de raios X (DRX)	55
4.3.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR)	56
4.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	57
4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.4 Caracterização dos Materiais Compósitos	58
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	58
4.4.1.1. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Carepa (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa)	59
4.4.1.2. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat)	60
4.4.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> )	62
4.4.2.1 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /Carepa (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa)	62
4.4.2.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat)	64
4.4.3 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec	65
4.4.3.1. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec/Carepa	65
4.4.3.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat	66
4.4.4 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos calculado a partir de DRX	68
4.4.4.1 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa calculado a partir de DRX	68
4.4.4.2 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat calculado a partir de DRX	68
4.4.4.3 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /carepa calculado a partir de DRX	69
4.4.4.4. Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat calculado a partir de DRX	70
4.4.4.5 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa calculado a partir de DRX	71
4.4.4.6 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat calculado a partir de DRX	72
4.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos	72
4.4.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos	72

Materiais Compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa)	
4.4.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat)	73
4.4.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> )	74
4.4.6.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /Carepa (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa)	74
4.4.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat)	76
4.4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec	77
4.4.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado/Carepa (PEBDrec/ Carepa)	77
4.4.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat (PEBDrec/E-cat)	78
4.4.8 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos calculado a partir de FTIR	79
4.4.8.1. Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa calculado a partir de FTIR	79
4.4.8.2 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat calculado a partir de FTIR	80
4.4.8.3 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /carepa calculado a partir de FTIR	80
4.4.8.4 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat calculado a partir de FTIR	81
4.4.8.5 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa calculado a partir de FTIR	82
4.4.8.6 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat calculado a partir de FTIR	82
4.4.9 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	83
4.4.9.1. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Carepa (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa)	83
4.4.9.2 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat)	84
4.4.10. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> )	85
4.4.10.1. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /Carepa (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa)	85
4.4.10.2. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat)	86
4.4.11 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado	87
4.4.11.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec/Carepa e PEBDrec/E-cat	87
4.4.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	89
4.4.12.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Carepa (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa)	89



4.4.12.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat)	90
4.4.13 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub>	92
4.4.13.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /carepa (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa)	92
4.4.13.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> /E-cat (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat)	93
4.4.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado	94
4.4.14.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado/carepa (PEBDrec/carepa)	94
4.4.14.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat (PEBDrec/E-cat)	95
4.5 Densidades dos materiais compósitos	96
4.5.1 Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e carepa (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /carepa) e PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e E-cat (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /E-cat)	97
4.5.2 Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> e carepa (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /carepa) e PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub> e E-cat (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> /E-cat)	98
4.5.3 Densidades dos compósitos de PEBDrec não tratado e carepa (PEBDrec/carepa) e PEBDrec não tratado e E-cat (PEBDrec/E-cat)	99
4.6 Comparação entre os resultados de cristalinidade por FTIR e por DRX e resultados de densidades	100
4.7 Absorção de Água	101
4.7.1. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (PEBDrec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	101
4.7.2. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com KMnO <sub>4</sub> (PEBDrec KMnO <sub>4</sub> )	102
4.7.3. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado	103
4.8 Propriedades mecânicas	104
4.8.1 Resistência ao impacto	104
4.8.1.1 Resistência ao impacto dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	104
4.8.1.2 Resistência ao impacto dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com KMnO <sub>4</sub>	106
<b>5 CONCLUSÕES</b>	107
<b>6 SUGESTÕES</b>	109
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	110

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da ciência e tecnologia e o crescimento do mercado consumidor, os resíduos sólidos ganham cada vez mais espaço no cenário mundial. A geração, acúmulo e disposição desses resíduos, têm se tornado uma preocupação constante em todos os setores. Essa preocupação é originada do aumento das restrições impostas pela legislação ambiental e das exigências do mercado para desenvolvimento de processos e produtos ambientalmente corretos. A proposta principal consiste em articular ações para, entre outros objetivos, promover a redução de geração, o tratamento, a reutilização e a disposição correta de resíduos.

Devido a sua baixa degradabilidade, os polímeros são considerados o maior problema quando se trata de resíduos sólidos. Os produtos poliméricos, inseridos na vida da população mundial tiveram boa aceitação e com isso, um crescimento acelerado na geração de resíduos. Dentre os polímeros mais utilizados, destacam-se os polietilenos de baixa densidade aplicados em diversas áreas, tais como, filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos; utensílios domésticos, sacos plásticos em geral e brinquedos.

Além dos polímeros, outros materiais descartados não são tão aclamados como resíduos, mas também se destacam pelo seu volume de produção e necessitam de soluções para sua disposição final, como os resíduos de siderurgia, cada vez mais crescente no Brasil, e os resíduos de refinaria, ambos possuindo um expressivo volume diário de geração e acúmulo.

Dentre os resíduos de siderurgia, destaca-se a carepa oriunda dos processos de laminação e lingotamento durante a fabricação do aço. Esse resíduo, por conter óleo em sua composição, é considerado pela ABNT como sendo um resíduo perigoso. Este é um resíduo de volume e geração crescente com poucas soluções em termos de reaproveitamento. Verifica-se que são poucas as tentativas de inovação, no ramo da ciência e tecnologia, para a aplicação da carepa, contribuindo para solucionar a questão ambiental que envolve a sua disposição final.

Em se tratando dos resíduos de refinaria, tem-se o E-CAT (catalisador de equilíbrio), utilizado nos processos de craqueamento catalítico para a produção de gasolina, cuja desativação ocorre em um tempo muito rápido (segundos) devido à deposição de coque nos seus sítios ativos e também envenenamento com espécies metálicas como o vanádio, níquel e o sódio. Após duas regenerações, o catalisador de equilíbrio E-CAT se apresenta desativado e assume a condição de resíduo de refinaria e sua disposição final tem sido pouco questionada enquanto poucas soluções têm sido estudadas para o aproveitamento deste resíduo (indústria cimentícia e de asfalto).

Uma solução inovadora que pode ser adotada de modo a aproveitar esses resíduos gerados nas refinarias e/ou siderurgias, além dos resíduos da indústria de polímeros, pode estar no desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos.

Materiais compósitos poliméricos representam uma possibilidade de utilização simultânea de dois ou mais resíduos, sendo um deles com a função de matriz e outro com a função da carga. Uma boa interação entre a carga e a matriz, leva em conta tanto os aspectos físicos como: o tipo de processamento dos materiais, o tempo e a temperatura de processamento; quanto os aspectos químicos, como: a afinidade química da matriz com a carga, o tamanho e estabilidade química das cadeias poliméricas, etc.

No entanto os polímeros, considerados materiais inertes, não interagem facilmente com outros materiais, e quando se trata da produção de compósitos poliméricos, uma das soluções utilizadas na tentativa de melhorar a interação entre matriz polimérica/carga consiste

no tratamento químico do polímero com agentes oxidantes, como por exemplo, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) ou peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Poucos são os trabalhos técnicos relacionando o uso desses agentes oxidantes no tratamento da cadeia polimérica, com essa finalidade.

Nesse sentido, esse trabalho objetivou o desenvolvimento de compósitos poliméricos, utilizando como matriz o polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec), tratado quimicamente com agentes oxidantes ( $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e como cargas a carepa (resíduo de siderurgia) e o E-cat (resíduo de refinaria), com o intuito de conferir ao produto final, melhores propriedades necessárias para diferentes aplicações. Uma das aplicações a que podem ser destinados esses compósitos, é no ramo da construção civil, como materiais de revestimentos.

Essa proposta trata-se de uma nova aplicação, como solução ambiental, da disposição de três resíduos de volume expressivo (polietileno, carepa e E-cat), aliados a um método quase nunca aplicado, o tratamento químico do polietileno com permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Reciclagem de Resíduos sólidos

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

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa, e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem (ABNT, 2004).

A medida que a população cresce, se reorganiza e desorganiza, aumentam consideravelmente os problemas ocasionados pela produção e disposição final do lixo. O crescimento da produção de resíduos tornou-se inevitável diante da velocidade da evolução da ciência e da tecnologia dos novos tempos, do aumento do consumo, dos novos modos de produção da moderna sociedade. Com o avanço do processo de industrialização e o aumento da vida média dos seres humanos, houve um crescimento demográfico, uma elevação significativa do consumo e, conseqüentemente, da geração de resíduos. Além disso, ocorreu também uma mudança das características dos resíduos, aumentando, por exemplo, a porcentagem dos plásticos e diminuindo gradativamente, nas sociedades desenvolvidas, a participação da matéria orgânica. Porém, quanto mais desenvolvida a sociedade, maior a quantidade de resíduos sólidos por habitante (GUILHERMINO, 2008).

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. São considerados substratos inertes, com índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microrganismos. Quando degradados podem originar substâncias não inócuas, de prolongada persistência e de restrito controle ambiental (FORLIN e FARIA, 2002). Além disto, os resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente. Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda (SPINACÉ e De PAOLLI, 2005).

A dificuldade que a exposição desses resíduos tem causado e os custos envolvidos no seu armazenamento têm levado a sociedade, em geral, a buscar alternativas para esse problema, visando à redução do volume de resíduos a serem estocados. Uma das alternativas

consiste basicamente na reciclagem de quantidades cada vez maiores de materiais (TEIXEIRA *et al.*, 2002).

A reciclagem pode ser entendida como o termo que designa uma série de atividades que incluem a coleta de materiais descartados pela sociedade, a triagem, o processamento e a transformação desses materiais em matéria-prima para a manufatura de novos produtos (PARENTE, 2006). A reciclagem consiste do reprocessamento de um material, de modo a fazê-lo voltar como matéria-prima para a fabricação de novos produtos e é de vital importância para o ciclo de transformação dos resíduos sólidos. Para viabilizar este processo, é necessário identificar e separar os diversos tipos de polímeros (CANDIAN, 2007).

Desde o início da produção em escala industrial de polímeros sintéticos (plásticos) na década de 1940, a produção, consumo e a taxa de produção de resíduos sólidos plásticos (PSW) tem aumentado consideravelmente. A coleta, transformação e comercialização são pontos críticos para o sucesso da reciclagem química (AL-SALEM *et al.*, 2009).

Aproximadamente 70% dos resíduos sólidos estão em aterros sanitários na Europa e EUA. No Japão, esta proporção está em torno de 40%, pois grande parte vai para recuperação de energia. Este procedimento reduz o consumo de combustível e gás queimado para geração de energia e permite usar as quantidades economizadas de óleo para produção de plásticos virgens. Comparativamente, a Europa é o continente com maior índice de reciclagem de plásticos, tendo a Alemanha, obtido os maiores níveis de reciclagem (32% do total reciclado na Europa). Em segundo lugar aparecem os EUA com destaque para a reciclagem de PET. A natureza não inerte dos plásticos também inviabiliza o uso de embalagens retornáveis, devido o uso indevido das mesmas pelos consumidores, tornando necessário, processos de limpeza mais sofisticados e onerosos (SANTOS *et al.*, 2004). A cada dia que passa a reciclagem de materiais torna-se uma das atividades mais importantes de proteção ambiental, atribuindo valores econômicos e desenvolvimento tecnológico (CANDIAN, 2007).

A reciclagem de embalagens plásticas preocupa a sociedade, mundialmente, face ao crescente volume de utilização e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo, como no setor de alimentos. Os hábitos de consumo da sociedade moderna, a definição de regulamentações específicas, a implementação de centros de pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias adequadas, constituem pauta de ações específicas de setores governamentais e empresariais na reciclagem de embalagens. A rentabilidade do mercado de reciclagem de embalagens plásticas no Brasil, como em outros países desenvolvidos, mostra aspectos atraentes para iniciativas empresariais do setor, com reflexos sócio-econômicos diretos relacionados com a melhoria da qualidade de vida da população, geração de renda, economia de recursos naturais e atenuação de problemas ambientais (FORLIN e FARIA, 2002).

Os termoplásticos, teoricamente, podem ser reciclados indefinidamente. No entanto, é sabido que há uma alteração nas características desse plástico, como resultado de diversos fatores: intempéries a que se expôs, contaminação, falhas na coleta e na triagem, degradação e quebra das cadeias poliméricas que compõem o plástico, dentre outros. O plástico produzido em escala comercial já está presente na sociedade há mais de um século. A sua reciclagem, no entanto, apesar de ser realizada pelas indústrias para o reaproveitamento das perdas de produção, é um fenômeno recente quando se trata do volume de material plástico que atualmente é reciclado (PARENTE, 2006).

Além do aproveitamento dos polímeros, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas visando a aproveitar resíduos sólidos que possuem em sua constituição polímeros, mas misturados com outros materiais constituintes. Outros estudos há também que se desenvolvem sobre compósitos de polímeros com diferentes tipos de materiais, que não se encontram nos

resíduos, mas que são incorporados na matriz polimérica a fim de lhes atribuir certas propriedades em função do objetivo final para o compósito (PINHEIRO *et al.*, 2008). Ou ainda para resíduos sólidos não poliméricos, uma solução atual, é a incorporação desses como cargas na preparação de compósitos poliméricos. Neste caso, a matriz polimérica tem a função de revestir os resíduos, mantendo-os consolidados em uma peça de interesse mercadológico. Para viabilizar a maioria das aplicações envolvendo tais polímeros contendo resíduos, é importante que a inserção dos resíduos não cause uma redução significativa nas propriedades dos polímeros (CARVALHO *et al.*, 2007).

O aproveitamento dos resíduos industriais de maneira que eles possam servir de matéria-prima, além de lhes atribuir valor, evita que eles contribuam, por um lado, para esgotar os aterros sanitários e, de outro, para diminuir a necessidade da extração de matéria-prima virgem. Várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de aproveitar e valorar diferentes resíduos industriais aplicados em diferentes áreas (PINHEIRO *et al.*, 2008).

Vários compostos têm sido produzidos com plástico reciclável e muitos outros estão em fase de pesquisa, todos visando um aumento da reciclagem. A confecção de painéis e perfis com a combinação de fibras naturais (madeira, resíduos da agroindústria, etc.) com termoplásticos tem sido o objetivo de uma indústria recentemente em expansão, com a elaboração de um produto final de qualidade já utilizado em escala comercial. Esta combinação não só permite aumentar a reciclagem de plásticos, como também possibilita agregar valor aos resíduos da agricultura e da produção madeireira (TEIXEIRA *et al.*, 2002).

Barcellos e colaboradores (2009) estudaram a utilização de lodo industrial têxtil e fibra de crisotila pura na preparação de compósitos com matriz de poliéster insaturado e obtiveram laminados termicamente estáveis. Com relação às propriedades mecânicas, de forma geral, a incorporação de lodo provocou perdas na resistência ao impacto dos compósitos, no entanto, as perdas mecânicas foram menos acentuadas nos compósitos de crisotila com 5% de lodo (BARCELLOS *et al.*, 2009).

Visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, etc. (SPINACÉ e De PAOLLI, 2005).

Os esforços atuais estão direcionados no sentido de se obter um produto acabado obtido de polímero reciclado que possua propriedades mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres (SPINACÉ e De PAOLLI, 2005). Em suma, a reciclagem de resíduos plásticos fornece uma maneira simples comparativamente a fazer uma redução substancial no total volume de resíduos sólidos urbanos (SHENT *et al.*, 1999).

## 2.2 Polietileno

O polietileno foi descoberto em 1930 nos laboratórios da ICI (Imperial Chemical Industrial Ltda.) na Inglaterra e teve um papel importante no desfecho da II Guerra Mundial. A combinação de boas propriedades elétricas, de resistência mecânica, e processabilidade possibilitou o desenvolvimento de cabos de radar frente às ameaças alemãs (ODIAN, 1991).

O polietileno é um polímero da família das poliolefinas, ou seja, polímeros de monômeros de alcenos (MANO e MENDES, 2004). Sua estrutura é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura planar obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero  $-(CH_2)_n-$  e finalizado com grupos  $CH_3$ . O

comprimento das ligações de carbono é cerca de  $1,54 \times 10^{-7}$   $\mu\text{m}$ , e o ângulo de ligação entre os mesmos é de  $109,5^\circ$  (WASILKOSKI, 2002).

O polietileno é produzido a partir da polimerização por adição, às vezes denominada polimerização em cadeia, do hidrocarboneto etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) que á temperatura e pressão ambiente, encontra-se no estado gasoso. Este processo começa quando um mero ativo é formado pela reação entre uma espécie iniciadora ou catalítica e a unidade mero etileno. O resultado final, após a adição de muitas unidades monoméricas do etileno, é uma molécula de polietileno, que é um material polimérico sólido. Por serem do mesmo tipo, todas as unidades repetitivas ao longo de sua cadeia, o polietileno é chamada de homopolímero. Trata-se de um polímero linear, ou seja, suas unidades de mero encontram-se ligadas entre si terminal a terminal em cadeias únicas. Possui uma alta resistência à tração e ao rasgamento, resistência ao ataque pela umidade e outros produtos químicos e baixa permeabilidade a alguns gases, especialmente vapor de água (CALLISTER, 1991).

Por ser linear, o polietileno é caracterizado como um polímero termoplástico, sendo assim, funde por aquecimento e solidifica por resfriamento podendo também, ser dissolvido em solventes adequados (MANO e MENDES, 2004).

É um termoplástico abundante e barato, caracterizando-se pela excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência á umidade, além do fácil processamento (ISLABÃO, 2005).

O polietileno possui uma estrutura parcialmente cristalina ou semicristalina (COUTINHO *et al.*, 2003), ou seja, existe a presença da fase amorfa (desordenação da molécula) e da fase cristalina (ordenação acentuada onde os átomos se posicionam entre si num modo tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos) isto é uma consequência do tamanho e complexidade de sua molécula.

Quanto maior a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero. Sendo assim, essa característica semicristalina do polietileno determina a sua alta flexibilidade (MANO e MENDES 2004).

De acordo com os diferentes tipos de condições reacionais e sistema catalítico empregado na polimerização, obtêm-se cinco diferentes tipos de polietilenos, são eles: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE). O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comônômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros. A exceção está no PEUAPM, que é um PE de alta densidade linear, porém com altíssimo peso molecular. Esse fato, o distingue dos outros polietilenos, fazendo-o ter propriedades únicas e assim aplicações especiais (COUTINHO *et al.* 2003).

As diferenças estruturais físicas macromoleculares dos polietilenos, resultantes dos diversos processos de polimerização do etileno, conferem uma ampla variedade de propriedades e, conseqüentemente, ampla aplicação desses materiais. As diferenças nos tipos de cadeia, pouco ou altamente ramificadas, conferem ao polietileno diferenças em suas propriedades físicas, ópticas e mecânicas (BECKER, 2002).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos três tipos de polietilenos (COUTINHO *et al.*, 2003 citado por REDIGHIERI, 2006).

**Tabela 1-** Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e do PELBD (COUTINHO *et al.*, 2003 citado por REDIGHIERI, 2006)

Propriedades	PEBD	PELBD	PEAD
Tm (C°)	110	120-130	>130
Densidade g/cm <sup>3</sup>	0.92	0.92-0.94	0.94-0.97

### 2.2.1 Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é produzido por polimerização iniciada por radicais livres, tais como peróxidos e oxigênios, á altas pressões (81-275 MPa) e temperaturas elevadas (130-330 °C), por esse motivo também é conhecido como polietileno de baixa densidade (PEBD) ou polietileno de alta pressão. Seu mecanismo de polimerização leva a formação de ramificações de cadeias longas, que podem ser tão longas quanto á cadeia principal (MARASCHIN, 2002).

O PEBD é altamente ramificado (ramificações longas e curtas) com cristalinidade entre 40-60%, temperatura de fusão (Tm) entre 105-115 °C e (Tg) de -120°C. Possui uma boa combinação de força, flexibilidade, resistência ao impacto e utilidade sobre uma ampla faixa de temperatura. O PEBD é altamente resistente á água e muitas soluções aquosas, mesmo em altas temperaturas. O PEBD é lentamente atacado por agentes oxidantes e sofre inchamento por hidrocarbonetos e solventes clorados a temperatura ambiente (ODIAN, 1991). Sua densidade varia entre 0.92-0.94 g/cm<sup>3</sup> e seu peso molecular é da ordem de 10<sup>4</sup> (MANO e MENDES, 2004). A Figura 1 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.



**Figura 1-** Representação esquemática da estrutura do PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003)

No Brasil, é fabricado por OPP Poliolefinas, Union Carbide, Politeno e Triunfo. Por causa de suas boas propriedades, o PEBD tem diversas aplicações, tais como, filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos; utensílios domésticos, sacos plásticos em geral e brinquedos. A versatilidade de emprego do PEBD em filmes e sacos plásticos para embalagem e transporte dos mais diversos materiais traz como consequência o problema da poluição ambiental (MANO e MENDES, 2004). O Polietileno de baixa densidade (PEBD) é destinado para aquelas aplicações que exigem flexibilidade e transparência (VALLIM, 2007).



## 2.3 Modificação da Superfície de Polímeros

A maioria dos polímeros apresenta superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre superficial o que os torna não receptivos à aderência de outras substâncias (tintas, metais, adesivos). Por esse motivo, filmes, chapas e objetos fabricados com estes materiais são tratados com técnicas específicas com o intuito de alterar suas propriedades de superfície, favorecendo a interação e a adesão da sua superfície com outras substâncias (SELLIN, 2002).

A modificação da superfície de polímeros é utilizada para melhorar a interação desses com cargas, e auxiliar na ancoragem de adesivos e tintas. Dentre as poliolefinas termoplásticas, o polietileno de baixa densidade é o polímero mais problemático por possuir uma baixa tensão superficial dos hidrocarbonetos saturados e uma baixa coesão entre as camadas superficiais e as camadas sub-superficiais de poliolefinas. Para que se torne mais fácil o espalhamento de um adesivo sobre o polietileno, é necessário fazer pelo menos uma de três coisas: aumentar a tensão superficial do polímero, reduzir a tensão superficial do adesivo ou reduzir a tensão interfacial entre adesivo e polímero. Se for possível fazer todas as três, melhor. A modificação da superfície adéqua o polietileno a um grande número de adesivos e tintas, dispensando a necessidade de produtos especiais (GALEMBECK, 1991). Superfícies de poliolefinas, em particular o polietileno, podem ter a sua adesividade aumentada por tratamentos que as modificaram quimicamente (YAMAKAWA e APPL, 1984; ERICKSSON *et al.* 1984 citados por GALEMBERK (1991)). Os tratamentos mais importantes são os seguintes:

I) oxidação por ácido crômico, permanganato de potássio e outros reagentes (tratamento químico);

II) exposição a plasmas;

III) exposição a descargas corona;

IV) flambagem;

V) foto-oxidação com luz visível (usando fotossensibilizadores) ou ultravioleta.

VI) enxertia com monômeros polares, como o ácido acrílico (BARROS e GALEMBECK, (1986) citado por GALEMBECK, 1991).

Os tratamentos de superfície oxidativos, geram nas poliolefinas, uma superfície contendo grupos polares, aumentando a tensão superficial do polímero e facilitando o espalhamento do adesivo ou da tinta. Todos os métodos oxidativos tornam a superfície do polietileno polar, mas a profundidade da modificação varia muito de método para método. Exposição a plasmas, flambagem e descargas corona são métodos muito rápidos, muito adequados à produção em massa de superfícies aderentes, em produtos de baixo valor unitário. Esses métodos, porém, produzem camadas oxidadas pouco espessas, cujo envelhecimento é mais rápido do que o das camadas espessas, formadas por oxidação prolongada com reagentes fortemente oxidantes (GALEMBECK, 1991).

Abaixo estão descritos alguns dos métodos hoje utilizados nas modificações de superfícies poliméricas.

### 2.3.1 Tratamento químico

Consiste em um tratamento em que os polímeros são imersos em reagentes químicos durante certo período de tempo a uma dada temperatura. Nestas condições, ocorre a oxidação da superfície e o aumento da rugosidade, ocasionando melhora das propriedades de molhabilidade e adesão do polímero. Vários reagentes químicos ou soluções destes podem ser

usados e as escolhas do reagente e das condições experimentais dependem da natureza do polímero a ser tratado (SELLIN, 2002).

Embora o tratamento de superfície de polímeros usando reagentes químicos forneça resultados satisfatórios no sentido de melhorar as propriedades adesivas, seu uso é complicado pelo fato de que os resíduos formados são indesejados do ponto de vista ambiental e progressivamente vem sendo substituído por outros tratamentos menos poluentes (SELLIN, 2002).

FOOK, *et al.*, 2007, estudaram a técnica de oxidação de superfície com peróxido de hidrogênio, do polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) como solução para a substituição da aplicação de polimetilmetacrilato – (PMMA), antes usado para união desse polímero com o osso em implantes ortopédicos devido ao fato do PEUAPM possuir propriedades como biocompatibilidade, módulo de elasticidade próximo ao do osso, baixo coeficiente de atrito e inércia química, o que o torna incompatível com o tecido ósseo. Segundo os autores, a técnica utilizada para oxidação da superfície do PEUAPM demonstrou ser efetiva para induzir o recobrimento da superfície do polímero pelo método biomimético.

SILVA *et al.*, 2002 submeteram a superfície polimérica à radiação com luz UV e oxidação com permanganato de potássio em meio ácido ( $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$ ) e visualizaram, nos espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET e PSF irradiados com UV, alterações em grupamentos da cadeia polimérica provavelmente devido a oxidação, o que também foi verificada pela diminuição do ângulo de contato destes. As análises dos dados de ângulo de contato nos filmes modificados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$  mostraram um aumento no caráter hidrofílico destes, promovido pela deposição de  $\text{MnO}_2$  hidratado. A modificação utilizada aumentou a interação entre a superfície polimérica e o  $\text{CuS}$ , que foi evidenciada por medidas de força de adesão.

GALEMBECK, 1978, descobriu um método de modificação profunda de superfícies de polímeros através da deposição de uma camada de óxido de ferro III fortemente aderente a superfície. Óxido de ferro III é tipicamente um sólido de elevada energia superficial, ótimo adsorvente e confere a superfície do polímero propriedades totalmente novas. Em particular, as superfícies tornam-se molháveis por água e os ângulos de contato com outros líquidos são igualmente alterados pela modificação de superfície.

PÉREZ *et al.*, 2002, estudaram o efeito da concentração de peróxidos orgânicos no peso molecular e nas propriedades reológicas de uma série de polietilenos de alta densidade com pesos moleculares originais e concentração vinílicas diferentes e obtiveram mudanças na estrutura molecular desses polímeros. Os polietilenos com grupos vinílicos mostraram um maior aumento para a dada concentração de peróxido e peso molecular original e o peso molecular aumentou com o aumento da concentração do peróxido. Além disso, após a modificação, o polietileno apresentou comportamento reológico semelhante ao do polietileno de baixa densidade.

KURUVILLA *et al.*, 1996, estudaram o efeito de vários tratamentos químicos tais como, oxidação com hidróxido de sódio, CTDIC (cardanol derivados de di-isocianato de tolueno), peróxido e permanganato sobre as propriedades de tensão de compósitos de sisal-polietileno de baixa densidade e os compósitos de fibras tratadas mostraram melhor propriedades do que os não tratados.

### 2.3.2 Plasma

De acordo com LIEBERMAN e LICHETENBERG, (1994) citados por CARVALHO e colaboradores (2002), o plasma é o estado de manutenção de um gás parcialmente ionizado confinado em um volume definido. Nessas condições, ocorre geração de espécies e de radicais

que podem ser direcionalmente acelerados, provocando a incidência, com certa energia, sobre uma amostra, e alterando, por conseguinte, sua estrutura superficial ou gerando a formação de um filme por deposição. Genericamente falando, o plasma pode ser assumido como um ambiente constituído pela mistura de elétrons, demais partículas negativas e positivas e espécies associadas a átomos e moléculas no estado neutro. Diversos radicais ou grupos polares podem ser implantados ou, crescidos, sobre superfícies sólidas por plasma a frio.

O grau de ionização pode variar de 100% (gases totalmente ionizados) até valores mais baixos (por exemplo,  $10^{-4}$ - $10^{-6}$ ; gases parcialmente ionizados). Podem se dividir em dois grupos os plasmas laboratoriais, que são os plasmas térmicos ou plasma de fusão, e os chamados plasmas frios ou descargas gasosas. O plasma de descarga gasosa pode ainda ser subdividido em dois tipos: Plasma de equilíbrio térmico local (LTE) onde a temperatura de todas as espécies do plasma é a mesma em uma determinada área e plasma de não equilíbrio térmico (N-LTE) onde a temperatura das diferentes espécies do plasma não é a mesma, mais precisamente, implica dizer que os elétrons possuem temperaturas mais altas do que as espécies pesadas do plasma (íons, átomos e moléculas) (COSTA, 2006).

No processo de tratamento a plasma podem ocorrer três tipos básicos de reação entre o plasma e a superfície dependendo da natureza do gás utilizado. Reações de superfície - reações entre as espécies do plasma e as espécies da superfície e entre as espécies da superfície, ocorrendo à formação de grupos funcionais e aumento da densidade de ligações cruzadas na superfície (gases eletronegativos); Polimerização via plasma - reações entre as espécies do plasma, entre as espécies do plasma e da superfície e entre as espécies da superfície, ocorrendo à formação de um filme fino polimérico sobre a superfície do elastômero (gases de hidrocarbonetos); Limpeza e ablação (*etching*) - neste caso ocorre a remoção de materiais, como impurezas, presentes na superfície através de reações químicas e ablação física formando produtos voláteis (gases inertes) (MORAES *et al.*, 2006).

O tratamento de polímeros a plasma tem se tornado cada vez mais comum, uma vez que esta técnica oferece numerosas vantagens sobre os processos químicos convencionais. A interação do plasma com a superfície polimérica produz modificações em sua estrutura química. Em particular, o plasma gerado em descargas com barreira dielétrica (DBD) a pressão atmosférica pode aumentar a molhabilidade e melhorar a adesão da superfície de polímeros, uma vez que estes materiais, em geral, têm baixa energia de superfície e, conseqüentemente, apresentam pouca aderência a recobrimentos, o que limita sua aplicabilidade. Esta técnica apresenta baixos custos de instalação e operação, pois dispensa o uso de sistema de vácuo (SANTOS *et al.*, 2009).

Hoje em dia as descargas em plasma quimicamente reativo são amplamente utilizadas para modificar as propriedades superficiais de uma grande variedade de materiais, desde materiais metálicos como aço, ligas de titânio e alumínio, até materiais dielétricos como cerâmicas e polímeros (MARCONDES, 2005).

COSTA *et al.*, 2008, estudaram o efeito do plasma, produzido em atmosfera de oxigênio, na modificação de superfícies de poliéster e concluíram que essa modificação aumentou significativamente a tensão superficial das amostras devido tanto ao aumento da polaridade, ou seja, da criação de grupos polares na superfície do material tratado, quanto pelo aumento da rugosidade promovido nos filmes de poliéster tratados por plasma. Concluíram também, através dos resultados de Espectroscopia Raman e de Infravermelho que mesmo após o tratamento a plasma, as composições químicas internas do material não sofreram alterações, o que reforça a teoria de que as mudanças promovidas pelo plasma situam-se em camadas nanométrica da superfície do material, o que mantém todas as propriedades inerentes desse tipo de material.

ESPOSITO *et al.*, 2007, estudaram as interações entre células Vero e suportes de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) previamente tratados com plasma de oxigênio sob diferentes condições de pressão e observaram que o tratamento por plasma de O<sub>2</sub> promoveu um aumento na hidrofiliabilidade das amostras estudadas, observando-se nas membranas tratadas uma queda nos ângulos de contato e aumento na rugosidade das superfícies das amostras, proporcionando uma boa adesão celular.

CARVALHO *et al.*, 2002, estudaram a aplicabilidade da técnica de plasma a frio sobre grãos comerciais, com formação de filmes com radicais hidrofóbicos, avaliando as variações provocadas na taxa de germinação e conservação em condições úmidas e verificaram que essa técnica foi potencialmente importante para manutenção do estado latente. O conjunto de análises realizado indicou a manutenção das características do depósito por períodos indeterminados o que torna esse processo importante quando se trata da conservação do grão durante o transporte de grãos.

FEITOR *et al.*, 2006 avaliaram o envelhecimento das amostras tratadas a plasma de diferentes atmosferas gasosas (100% O<sub>2</sub> e mistura gasosa de N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>) após um ano de armazenagem. Depois dos tratamentos foi avaliado o efeito da molhabilidade (característica energética de uma superfície e que atua em facilitar ou dificultar o espalhamento de um líquido sobre essa superfície) e topografia. Eles verificaram que o tratamento com misturas gasosas N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, se mostrou instável caracterizando-se como um tecido hidrófobo para a indústria têxtil. O mesmo não ocorre para as amostras tratadas com 100% O<sub>2</sub>, que após um ano de armazenamento, apresentaram boa hidrofiliabilidade, o tecido passou a ser hidrofóbico atingindo assim as mesmas características do tecido não tratado.

MORAES *et al.*, 2006, realizaram um estudo comparativo de tratamentos para ativação da superfície do elastômero EPDM com plasma de O<sub>2</sub>/Ar, N<sub>2</sub>/Ar e N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar e observaram que o tratamento com nitrogênio foi mais eficiente no aumento da energia superficial, o que proporcionou à superfície melhores condições de adesão química. Porém, o tratamento com nitrogênio deixou a superfície mais instável e propensa à oxidação, acelerando o seu envelhecimento. Sugeriram então, que a superfície tratada deve ser utilizada o mais rápido possível após o tratamento para se beneficiar plenamente das mudanças provocadas pelo tratamento. Para o tratamento com oxigênio foi observado que este deixa a superfície da amostra com uma rugosidade um pouco mais elevada, o que se torna importante quando a aplicação necessitar de uma adesão física mais acentuada.

Técnicas de modificação superficial a plasma, que transformam estes materiais de baixo custo em produtos finais de alto valor agregado têm recebido especial atenção nas indústrias de plásticos (MORAES *et al.*, 2006).

### 2.3.3 Corona

O tratamento Corona é largamente utilizado na modificação de propriedades de superfície de materiais, principalmente dos polímeros, isto devido a sua facilidade de construção, baixa manutenção e facilidade de operação.

A descarga corona é produzida em um gás (ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e outros) quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos, por exemplo, uma ponta e um plano ou outras geometrias. Nas regiões de alto campo elétrico, ocorre a ionização do gás produzindo vento corona (ocasionado pela colisão de elétrons com as espécies gasosas durante sua passagem pelo espaço entre os eletrodos) e espécies ativas (íons e moléculas excitadas). No caso da aplicação da descarga corona para tratamento de superfícies, se um material (por exemplo, um polímero) for colocado sobre a placa, as espécies ativas podem agir sobre ele e causar modificações na sua superfície. Os parâmetros que influenciam nas

propriedades superficiais dos filmes tratados por descarga corona são: tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura (SELLIN, 2002).

Devido á possibilidade de a ligação voltar a acontecer, mesmo fracamente; reações secundárias com espécies presentes no ar atmosférico, e contaminantes serem gradualmente adsorvidos, do ponto de vista prático, o tratamento corona é seguido imediatamente por impressão, laminação, etc (SELLIN, 2002).

MENDES e SINÉZIO (2005), em seu trabalho, concluíram que o tratamento por descarga corona ocasiona a oxidação da superfície (formação de grupos -OH, C=O e C-O) e a diminuição do ângulo de contato ( $\theta$ ) de 74° para 24°. O efeito do tratamento diminui com o passar do tempo e acaba se estabilizando a partir do centésimo dia. Porém é possível se recuperar as propriedades adesivas com o retratamento da matéria.

TORRES e SINÉZIO (2005) avaliaram o comportamento dos polímeros PET e PVC retirados de embalagens pós-consumo sob tratamento Corona. Das variáveis investigadas para a eficácia do tratamento, o tempo mostrou ter relevância maior. Ambos os polímeros investigados reagiram ao tratamento do modo esperado, mostrando que estes materiais, mesmo depois de processados, utilizados, e descartados ainda podem ter suas propriedades de superfície alteradas pelo tratamento por descarga Corona.

BUZETO e CAMPOS (2004) investigaram a exposição da borracha natural a descarga corona em diferentes tempos e alturas, e posteriormente o ângulo de contato formado por uma gota de água depositada na sua superfície. Após a análise foi observado a diminuição do ângulo de contato. Os resultados obtidos foram representados num gráfico de superfície, sendo visualizado o aumento da molhabilidade da superfície da borracha natura.

### **2.3.4 Foto-oxidação**

VASCONCELLOS *et al.*, 1997 estudaram a influência de processos foto-oxidativos sobre as propriedades de superfície de polipropileno, visando modificá-lo melhorando sua capacidade de adesão e concluíram que a possibilidade de modificação superficial por reações fotoquímicas de curta duração é viável para aplicações que demandem valores de resistência adesiva, menores do que 5üN/cm (valor aqui tomado como referencial para aplicações na indústria de calçados, que é um dos segmentos industriais que mais utiliza adesivos de contato). A irradiação de placas de polipropileno tem a capacidade de funcionalizar o polímero, alterando quimicamente sua superfície e estabelecendo novos mecanismos de interação entre substrato e o adesivo.

### **2.4 Carepa**

As atividades siderúrgicas são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos com grande potencial de reciclagem, onde a reutilização da maioria desses materiais ainda está sendo estudada. Devido à crescente preocupação com as questões ambientais, várias empresas passaram a buscar nos últimos anos, novas alternativas para solucionar os problemas decorrentes da geração e disposição desses co-produtos. Entende-se por co-produtos todos os resíduos que, de alguma forma, adquiriram valor comercial e sua utilização passou a ser vantajosa para as empresas. A utilização de co-produtos nas siderúrgicas evita a disposição desses materiais no meio ambiente (CUNHA, 2006).

Segundo o instituto aço Brasil, no ano de 2009, o Brasil produziu cerca de 26,5 milhões de toneladas de aço bruto e em 2008, para uma tonelada de aço bruto produzido, 0,681 toneladas de resíduos e co-produtos eram gerados (RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE 2009). Os principais resíduos gerados durante o processo siderúrgico

são classificados basicamente em: escórias, pós e lamas de alto-forno e aciaria, carepas e os finos de carvão e de minério (CUNHA *et al.*, 2006).

A geração de agregados na gestão desses resíduos e de sucatas teve grande incentivo devido o tratado de Kyoto, onde tais materiais, utilizados como insumos em outros setores industriais como a do cimento, química, cerâmica, infra-estrutura de transporte e na própria produção de aço, mostram-se como ótimas soluções para as indústrias alcançarem o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. Esses resíduos podem apresentar uma grande economia para o âmbito ambiental, pois retornando para o consumo, esses resíduos deixam de gerar gastos com sua estocagem, já que para serem armazenados, eles necessitam de condições específicas que são estabelecidas pelos órgãos ambientais competentes (CUNHA, 2006).

No processo de produção, após a etapa de refino, o aço é submetido ao processo de lingotamento contínuo. Através de uma única abertura no fundo da panela, o aço líquido é escoado para um distribuidor. Abaixo de cada furo do distribuidor existe um molde de seção quadrada que recebe o aço líquido e dá forma ao material. O processo de conformação mecânica: laminação a quente e trefilação dão a forma final ao aço transformado-o nos produtos: fio-máquina, vergalhões, barras, perfis e arames. A etapa de laminação a quente, por que passam todos os aços destinados ao uso como armaduras para concreto armado, basicamente consiste de um reaquecimento das barras e submissão a um esforço de compressão lateral e diametral (quando os paralelepípedos se transformam em cilindros) e posterior resfriamento dos produtos finais. Neste resfriamento, o contato do metal quente que sai dos trens de laminação com o meio ambiente provoca uma oxidação superficial na barra, criando uma camada superficial de óxidos sobre o metal, dando origem ao resíduo siderúrgico chamado “*Carepa de Laminação*”. Esta carepa é tanto mais espessa e definida quanto mais brusco for o resfriamento. Anteriormente à trefilação há a necessidade de se promover uma decapagem dos fios que vêm dos laminadores. Esta decapagem visa basicamente remover a carepa de laminação e é feita mediante banhos com ácido clorídrico seguidos de lavagem com água e, no final, banhos com cal para neutralização (FAY, 2006).

Segundo CUNHA (2006), Carepa é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço quando submetido ao gradiente térmico, meio corrosivo ou simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, provém basicamente das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação, cuja geração média pode superar facilmente as 1000 toneladas/mês nas usinas integradas. Esse resíduo é basicamente óxido de ferro, constituído por wustita (FeO), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), cuja disposição em pátios de resíduos deve ser cuidadosamente realizada seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004) (CUNHA, 2006). A Tabelas 2 mostra os valores encontrados por CUNHA (2006) para os óxidos de ferro presentes na carepa.

**Tabela 2** – Porcentagem dos óxidos de Ferro presentes nas carepas, (CUNHA , 2006).

<b>Origem da carepa</b>	<b>FeO (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%)</b>	<b>Fe total (%)</b>
Lingotamento contínuo	66,1	2,8	30,3	75,3
Laminação	66,3	2,9	30,1	75,3

As carepas são consideradas defeitos de fabricação do aço, e as causas de sua ocorrência não são diretas. Existem vários tipos de carepas, e apesar de quase sempre estarem

associadas ao processo de oxidação do aço, outros fatores podem contribuir para a maior ou menor formação dessas camadas (SANTOS, 2007).

A carepa oriunda da laminação e do lingotamento contínuo também é constituída de óleo, é composta de carepa grossa e de lama oleosa. O material passa por uma etapa de ciclonagem para a separação da carepa grossa, sendo o descarte da fração fina com óleo e água enviada para a estação de tratamento de efluentes. Nesta estação tem-se o processo de separação em tanques espessadores e decantadores, gerando a lama oleosa, que também é uma mistura de carepa fina, óleo e água. A carepa grossa, às vezes, consegue mercado e a lama oleosa tem sido enviada para empresas que co-processam, mas que cobram pelo serviço, a Tabela 3 descreve o teor de água e óleo encontrados na carepa de laminação e lingotamento no trabalho de CUNHA (2006) (CUNHA *et al.*, 2006).

**Tabela 3** – Quantificação dos teores de água e óleo presentes nas carepas (CUNHA, 2006).

ORIGEM DA CAREPA	ÁGUA (%)	ÓLEO (%)
Lingotamento contínuo (pátio)	2,96	0,56
Laminação (pátio)	1,53	0,47

Segundo ALMEIDA, 2009, a carepa é considerada pelo laudo emitido pela Laborquímica, como sendo um resíduo de classe II A- não inerte, não inflamável, não reativo, não perigoso por toxicidade e não patogênico NBR 10004 (2004). E quanto à sua solubilização, não inerte segundo a NBR 10006 (2000) (ALMEIDA, 2009). Todavia, para CUNHA, 2006, é correto afirmar, de acordo com o anexo-A da NBR 10004:2004, que a carepa trata-se de um resíduo perigoso (classe I) por apresentar óleo em sua composição (CUNHA *et al.*, 2006).

Devido às exigências ambientais e grande geração desses resíduos, muitas tem sido as tentativas de reaproveitamento dos mesmos na geração de um produto de maior valor agregado. As carepas substituem o óxido de ferro natural na fabricação do cimento. Podem ser adicionadas in natura em fornos de cimento para a produção do clínquer. O processo de adição de resíduos industriais em substituição a matéria prima da farinha do cimento ou em substituição ao óleo de coque usado como combustível dos fornos de clínquer é conhecido como co-processamento de resíduos (MARTINS, 2006). O maior campo de pesquisa da utilização da carepa tem sido a indústria de cerâmicas. BERTAN *et al.* (2007) em seu trabalho, mostraram que a carepa possui potencial para emprego na indústria de cerâmica vermelha, para a produção de telhas e blocos cerâmicos (BERTAN *et al.*, 2007).

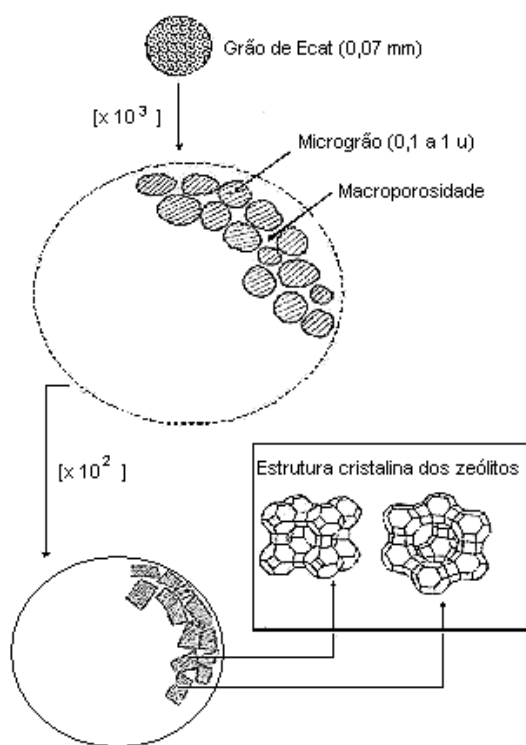
OLIVEIRA e HOLANDA, 2004, verificaram em seu trabalho, que a carepa contribuiu para a redução das propriedades plásticas de massas cerâmicas, indicando que a mesma constitui-se num material não plástico e que pode ser perfeitamente, reaproveitada como constituinte de massas cerâmicas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha tais como tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas, empregados na construção civil.

## 2.5 Catalisador de equilíbrio (E-CAT)

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio. Estão estruturadas em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros e unidas nos vértices através de átomos de oxigênio. A maior aplicação das zeólitas está na área da catálise heterogênea, vindo a substituir os catalisadores clássicos de sílica-alumina amorfa. Embora exista uma enorme gama de zeólitas naturais e sintéticas, apenas um número reduzido teve sucesso em catálise, destacando-se a zeólita Y, a mordenita e, mais recentemente, as zeólitas da serie ZSM. No “cracking”

catalítico utilizam-se as zeólitas do tipo Y adicionadas a cátions de terras raras para obter maior estabilidade e atividade. Cerca de 90% das unidades industriais que utilizam zeólitas são do tipo FCC (fluid catalytic cracking) (GUILHERMINO, 2008).

A Figura 2 apresenta esquematicamente um grão do catalisador formado por microgrãos, ampliado 1000 vezes ao microscópio, verifica-se que ele é constituído por microgrãos, existindo entre eles os macroporos. Ampliando 100 vezes um microgrão, verifica-se que ele é constituído por uma rede de pequenos e grandes canais que constituem respectivamente a microporosidade e a macroporosidade. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite o acesso das moléculas aos centros ativos, no entanto, esse acesso é limitado pelo diâmetro dos poros das zeólitas (FAY, 2006).



**Figura 2** - Representação esquemática de um grão de catalisador (FAY, 2006)

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçadas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (FAY, 2006).

O catalisador de FCC é em geral constituído de uma zeólita ácida do tipo faujasita contida numa matriz de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na forma de micro esfera. Outros componentes com



funções específicas como trapa de metal, craqueamento de fundos, aumento de octanagem e outros também podem fazer parte do catalisador. Durante as reações de craqueamento da carga, ocorre formação de material carbonáceo não volátil ou coque, composto de hidrocarbonetos aromáticos altamente condensados contendo geralmente de 4 a 10% de hidrogênio, sobre o catalisador promovendo sua desativação, uma vez que obstrui os sítios catalíticos. Essa desativação pode ser reversível, sendo necessário apenas, submeter o catalisador ao processo de regeneração, onde o catalisador coqueado é queimado em um regenerador a 700°C retomando parte da atividade e posteriormente conduzido para a seção de reação recomeçando o ciclo. (RONCOLATTO, *et al.*, 2007; MOTA *et al.*, 2005). No decorrer do tempo, parte do catalisador com baixa atividade é removida da unidade de craqueamento e substituída por um novo catalisador para manter a atividade catalítica total. O catalisador removido é chamado de “*Catalisador de Equilíbrio*” (*E-cat*) e é definido como o catalisador que perdeu sua atividade de forma irreversível, alcançando o final de sua vida útil.

As Tabela 4 e 5 ilustram valores encontrados por SU *et al* (2000) para os óxidos de e-cat e a massa específica real de seus respectivos constituintes.

**Tabela 4** - Óxidos presentes em E-CATs encontrados em literatura, (SU *et al*, 2000)

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO
Literatura, SU <i>et al.</i> , 2000.	51,69	41,12	1,08	0,42	1,73	0,06	0,48	0,41

**Tabela 5** - Massa específica real de E-cat encontrada em literatura (SU *et al*, 2000)

Literatura	Massa específica (kg/cm <sup>3</sup> )
SU <i>et al</i> , 2000	2480

A maior causa da desativação irreversível dos catalisadores de FCC é o seu envenenamento com espécies metálicas como o vanádio, níquel e sódio, e ainda, embora em menor escala, ferro e cobre. Os mais importantes desses, são vanádio e níquel que estão presentes na carga do processo sob a forma de compostos organometálicos que se decompõem no reator durante as reações de “*cracking*” libertando as funções orgânicas, que são removidas na corrente gasosa e fixando-se na periferia das microsferas do catalisador (CHEN *et al.*, 2004).

Particularmente o Vanádio, é considerado como o contaminante mais nocivo ao catalisador de FCC, não somente pelo fato de gerar reações de desidrogenação, que elevam os rendimentos de Hidrogênio e coque, como, principalmente, pelo seu potencial de destruição da zeólita Y, que provoca a necessidade de grandes reposições de catalisador virgem, quando do processamento de correntes mais pesadas, tais como resíduos atmosféricos (TOREM *et al.*, 2005). Estes resíduos gerados no processo de craqueamento do petróleo tornam-se poluentes em potencial devido principalmente a três fatores:

- teor considerável de metais pesados;
- elevada acidez;
- presença de compostos altamente cancerígenos nos depósitos carbonáceos (coques) remanescentes (GUILHERMINO, 2008).

Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo, sendo revisada em 2002. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotratamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocraqueamento como resíduos

perigosos, dentre os quais figuram as zeólitas. O tratamento prescrito antes do descarte é uma oxidação a alta temperatura, que visa eliminar o coque, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), mas é altamente consumidora de energia. Dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca das zeólitas desativadas, o aproveitamento desse material usado, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se vital. Dados de 1995 indicam um descarte, a nível mundial, de quase 500.000 toneladas de zeólitas de craqueamento de petróleo (AFONSO *et al.*, 2004)

SU *et al.* (2000) investigaram uma forma alternativa para a reutilização do E-cat e o impacto ambiental gerado por essa reutilização. Em seu trabalho, eles substituíram a incorporação do cimento Portland, pela incorporação do catalisador ao concreto e concluíram que a adição de 15 % do catalisador á argamassa é satisfatória para o não comprometimento da qualidade do concreto.

CHEN *et al.*, (2004) , investigaram e compararam a atividade de dois catalisadores FCC, ou seja, Ecat e o Epcat e analisaram o efeito destes dois catalisadores sobre a resistência à compressão de argamassas. Os resultados foram comparados aos da sílica ativa. Apurou-se que ambos Ecat e Epcat, como sílica ativa, mostram boa atividade pozolânica e reagem com CH. Ambos Ecat e Epcat são de resíduos de catalisadores de FCC companhias de petróleo. Eles foram adicionados às argamassas como substituição parcial substituição ao cimento pozolânico. Os resultados indicaram que os três aditivos mostraram boas propriedades pozolânicas conferindo á argamassa, uma resistência à compressão superior à das argamassas convencionais entre 10% e 36%.

## 2.6 Compósitos Poliméricos

A produção e consumo de resinas termoplásticas têm aumentado no Brasil. Em 2002, foram produzidos cerca de 3,9 milhões de toneladas de plásticos e desse total apenas 17,5% foram reciclados. Os plásticos, em sua grande parte, depois de utilizados são descartados como resíduos pós-consumo, depositados em lixões e, por não serem biodegradáveis, aí permanecerão durante muitos anos (MILAGRES *et al.*, 2006). Atualmente existe uma tendência mundial de valorizar materiais que, além de baixo custo, possam ser ambientalmente corretos. Esta última condição refere-se aos aspectos renováveis, biodegradáveis e recicláveis que possam ser apresentados pelo material (MONTEIRO *et al.*, 2006). A possibilidade de se formular um material adequado para cada aplicação foi possível desde o advento dos materiais compósitos, que têm encontrado emprego em diversos segmentos industriais, tais como aeronáutica, aeroespacial, de transportes, de material bélico, de material esportivo etc.(ALVES *et al.*, 2004). A incorporação de aditivos e a preparação de misturas poliméricas (blendas) e compósitos, são formas de agregar propriedades especiais a um polímero conhecido (DRUMONND, 2008).

São denominados materiais compósitos, todo material oriundo do emprego de cargas minerais e de fibras em uma matriz. Cargas são substâncias particuladas de origem natural e de característica inorgânica, adicionadas à matriz polimérica. Elas se diferem das fibras devido à condição geométrica, ou seja, pequena relação entre comprimento e diâmetro (CANDIAN, 2007). As cargas podem ser ativas, designadas como reforço e introduzidas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito, ou podem ser inertes, somente com a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem (JOSÉ e PRADO, 2005). A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes (ESTEVES *et al.*, 2004).

Portanto, um compósito é um material formado pela combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes, diferentes na forma e na composição química, além de serem,

na maioria dos casos, insolúveis um no outro. Geralmente, um compósito é formado por uma fase contínua, a matriz, e por uma fase dispersa, o reforço (CANDIAN, 2007).

A importância de adicionar um reforço à matriz polimérica deve-se principalmente às vantagens desse material de reforço, como elevada rigidez e resistência em relação à matriz polimérica, e ao tamanho, forma e características da superfície da partícula, a fim de proporcionar uma efetiva ligação mecânica. As propriedades do compósito são altamente dependentes da interação polímero/reforço, sendo que o reforço deve preservar as características da matriz polimérica. Portanto, seria sensato dizer que, à medida que aumenta o teor de reforço, as propriedades mecânicas do compósito são melhoradas, mas na prática isso nem sempre acontece. O teor de reforço a ser adicionado à matriz depende do tipo de processo utilizado para misturar os componentes, além de ser influenciado pelo tipo de resina e pela forma com que o reforço é incorporado à matriz (CANDIAN, 2007).

Outras propriedades podem ser alcançadas, dependendo do tipo de reforço particulado a ser empregado. As principais são: aumento de resistência à tração, à flexão, à abrasão, química e ao impacto, além de diminuir o encolhimento e o empenamento de peças moldadas (CANDIAN, 2007).

Conhecendo bem as propriedades mecânicas dos compósitos, é possível empregá-los na indústria da construção, desde que as deformações e os deslocamentos estejam dentro das prescrições funcionais e estéticas, e, principalmente, que não ocorra ruína, durante a vida útil prevista para a estrutura (CANDIAN, 2007).

Nas últimas décadas tem sido observado um relevante crescimento na aplicação dos materiais compósitos em geral, em substituição aos materiais convencionais. Essa evolução, em grande parte, se deve às propriedades superiores e/ou específicas desses materiais. No caso dos compósitos poliméricos, a sua aplicação em estruturas leves, onde a resistência e rigidez específicas são fundamentais em seu desempenho, a busca pelo aprimoramento desses materiais se torna intensa (RADTKE *et al.*, 2007).

Os materiais compósitos poliméricos estão se tornando cada vez mais importantes em aplicações industriais, particularmente na indústria aeronáutica, onde as propriedades de alta resistência e baixa massa específica são necessárias. Como os compósitos estão sendo usados para a fabricação de peças estruturais críticas, como em estabilizadores horizontais e verticais e revestimento de asas, seu comportamento mecânico deve ser melhor entendido. Para isso, as suas propriedades devem ser muito bem caracterizadas, como ocorre com os materiais mais usuais - os metais. Assim sendo, existe um esforço muito grande para se estender os conhecimentos de resultados estabelecidos na área de análise de falhas de metais para os materiais compósitos (REZENDE, 2007).

Na fabricação de compósitos, é sabido que a carga incorporada pode afetar significativamente as propriedades do material. Sendo assim, a fase dispersa nos compósitos confeccionados adquire maior importância, passando de simples carga adicionada para constituinte ativo de uma mistura e que tem influência direta nas suas propriedades físico-mecânicas. Nesse sentido, Hillig *et al.* avaliaram as alterações nas propriedades de compósitos produzidos com resíduos (serragem) das indústrias, moveleira e madeireira da serra gaúcha, incorporando-os ao polietileno de alta densidade (HDPE), virgem e reciclado. No entanto, não encontraram diferença significativa nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos confeccionados com HDPE virgem, em relação aos confeccionados com HDPE reciclado, exceto para resistência ao impacto, na qual o HDPE virgem apresentou maiores valores. Todos os compósitos confeccionados apresentaram boas propriedades físico-mecânicas, atestando a viabilidade de aplicação industrial (HILLIG *et al.*, 2006).

MILAGRES *et al.*, 2006, Avaliaram a fabricação de painéis de compósitos de madeira/polietileno de alta densidade (PEAD) e madeira/polietileno de baixa densidade (PEBD) e verificaram que o aumento de 25 para 50% no teor de resinas termoplásticas influenciou, significativamente, as propriedades das chapas, diminuindo o módulo de elasticidade, a porcentagem de absorção de água e o inchamento em espessura e com isso, concluíram que, a adição de resinas termoplásticas na composição das partículas das chapas de composição pode melhorar algumas de suas propriedades.

GEORGE *et al.*, 1998, investigaram a variação da resistência à tração de compósitos de PEBD e fibra da folha de abacaxi, por diferentes períodos de tempo imersos na água, e verificaram que quando o período de exposição à água aumenta, as propriedades dos compósitos diminuem.

MONTEIRO *et al.*, 2006, investigaram a viabilidade tecnológica e econômica de se confeccionar compósitos com matriz de polietileno reciclado, reforçada com o tecido de juta proveniente de sacos de aniagem descartados e verificaram um aumento significativo da resistência mecânica do material com a incorporação de até 30% de tecido de juta, atingindo um valor máximo que é praticamente o dobro do polietileno sem reforço. Acima deste percentual, ocorre queda na resistência, porém ainda com valores associados a um efetivo reforço até 40% de tecido de juta. Avaliaram ainda, o possível custo de mercado para a comercialização do material, e este se mostrou vantajoso.

BERTUOLI *et al.*, 2006, avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos polímero/madeira, confeccionados com diferentes tipos de serragem oriunda de indústrias da cadeia produtiva de madeira e móveis, em misturador termocinético, tipo Drais e verificaram que os compósitos confeccionados com serragem de garapeira apresentaram uma resistência mecânica maior que os compósitos confeccionados com os outros tipos de serragem, fato atribuído a maior densidade básica dessa madeira em relação à densidade básica da madeira de *pinus* e do MDF.

REDIGHIERI e COSTA, 2008, obtiveram compósitos poliméricos de partículas de madeira de eucalipto e polietileno de baixa densidade reciclado (LDPE reciclado), funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-MA) e observaram que o uso do anidrido maleico provocou uma pequena melhora nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PEuc/LDPErec, quando comparados com compósitos contendo partículas não tratadas. Além disso, a presença do PE-g-MA fez com que as partículas de madeira de eucalipto absorvessem menor quantidade de água, podendo concluir que a estrutura química do PE-g-MA teve uma maior influência, recobrando melhor as partículas de madeira, quando comparadas com as partículas sem tratamento. Desse modo, a produção de um novo material a partir da utilização de polietileno reciclado reforçado com madeira de reflorestamento é perfeitamente viável, em termos de melhoria de algumas propriedades.

ALVES *et al.*, 2004, estudaram o comportamento balístico de placas compósitas de polietileno de altíssimo peso molecular (UHMWPE), após exposição à radiação gama, com o auxílio de ensaios mecânicos (dureza, impacto e flexão) e físico-químicos (espectroscopia no infravermelho, calorimetria de varredura diferencial e análise termogravimétrica) e verificaram que a irradiação gama provoca modificações nas cadeias macromoleculares do polímero, que alteram as propriedades mecânicas do compósito de UHMWPE, reduzindo, nas doses de radiação mais elevadas, o seu desempenho balístico.

FINKLER *et al.*, 2005, estudaram os resultados obtidos no desenvolvimento de compósitos poliméricos por meio do reaproveitamento do resíduo de fibras têxteis, da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, contendo em sua composição 50% algodão e 50% acrílico, em misturas com polietileno de alta densidade (HDPE), utilizando agentes

compatibilizantes comerciais e verificaram que é viável, não comprometendo as propriedades do produto final. A resistência à flexão e ao impacto, dos compósitos aumentou com a incorporação de agentes compatibilizantes.

BONELLI *et al.*, 2005, avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas (tração e flexão) e morfológicas de compósitos de HDPE reciclado (HDPE-r) e fibra de piaçava da Amazônia (Leopoldinia piassaba), tratada e não-tratada, em diferentes proporções (5, 10 e 15% de reforço) e concluíram que os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de 15% de fibra tratada diretamente com silano. Também, os resultados mostraram que ocorreu leve diminuição na estabilidade térmica dos compósitos após adição de até 15% de fibra de piaçava, o que não chega a comprometer o processamento e moldagem de placas dos compósitos a temperaturas de 160 e 1900°C, respectivamente.

Produzir um novo material com uma boa flexibilidade e ao mesmo tempo com uma boa resistência mecânica, amplia a importância do crescimento da fabricação de compósitos poliméricos no cenário atual.

## 2.7 Materiais de Revestimentos

Uma de muitas aplicações para os compósitos poliméricos está no emprego desses materiais na construção civil. É necessário, porém, algum estudo prévio de modo que sejam avaliadas suas propriedades, e as condições a que esse material será submetido, para que se tenha uma longa vida útil e que seja oferecida total segurança a população.

Um material estrutural deve ser entendido como aquele capaz de suportar forças externas por um período indefinido, mantendo, de maneira satisfatória, a sua estabilidade dimensional e o equilíbrio das forças. Não pode ser considerado um grupo bem definido e sim um espectro de possibilidades, haja vista que um material pode ser estrutural numa aplicação, mas não em outra. Por exemplo, a madeira, amplamente utilizada na construção civil, não é utilizada estruturalmente na indústria aeroespacial (PARENTE, 2006). Basicamente, a escolha do material é fundamentada nos seguintes aspectos:

- *Técnico*: o material deve possuir as propriedades mecânicas exigidas no projeto como, por exemplo, resistência à tração, à flexão, à compressão e ao impacto. As propriedades físicas como resistência à corrosão, ao ataque de microorganismos, impermeabilidade e inflamabilidade também devem ser consideradas.
- *Financeiro*: além da *performance* frente às solicitações, o material tem que ser financeiramente viável, no entanto, esse é um aspecto que pode variar bastante, a depender da importância da estrutura e da confiabilidade esperada da estrutura, bem como outros fatores subjetivos.
- *Estético*: outro fator preponderante, pois além da funcionalidade, uma estrutura deve ser esteticamente agradável e possibilitar um *design* leve e integrado com o espaço em que está inserido. No então, esse é um aspecto subjetivo, a depender da preferência do usuário.
- *Ambiental*: um material deve garantir, antes de tudo, o menor impacto possível ao meio ambiente e aos usuários. Atualmente tem-se levado bastante em consideração a questão da sustentabilidade. As facilidades e benefícios que o material proporciona não mais justificam os malefícios à natureza.
- *Disponibilidade*: condicionado aos fatores financeiro e ambiental, a utilização de um determinado material deve levar em conta a sua abundância e/ou facilidade de extração e manufatura. Por exemplo, a disponibilidade e abundância de matéria-prima para a composição do cimento e do concreto no Brasil têm relação direta com o uso maciço de estruturas de concreto no país.

- *Cultural*: apesar de ter uma importância menor que os aspectos já citados, a escolha do material também é condicionada ao aspecto cultural de uma determinada sociedade, tendo como principal motivador o fator histórico (PARENTE, 2006).

Tal como em outros sistemas construtivos, a escolha e especificação correta das soluções deve assumir particular importância, para que as exigências funcionais do pavimento sejam efetivamente correspondidas pelo revestimento selecionado. Esta especificação deve incluir o tipo de revestimento, o desempenho expectável, graus de resistência química ou mecânica, espessuras, entre outros. Além disso, devem ser identificados e descritos alguns pormenores construtivos específicos como sejam ligações entre materiais de diferente natureza, juntas estruturais ou pontos de evacuação de águas. O desempenho deste tipo de pavimentos é fortemente condicionado pelo fator humano, pelo que devem ser asseguradas medidas preventivas para uma correta aplicação dos produtos como sejam a utilização de mão-de-obra experiente e respeito pelas dosagens e pelos tempos de secagem recomendados (GARCIA e BRITO, 2006).

Em termos de soluções para revestimento de piso industriais, as mais frequentemente utilizadas são betão com endurecedores de superfície, pavimentos autonivelantes de base cimentícia e resinas sintéticas (epóxicas, poliuretanos ou metacrilatos). As resinas sintéticas deverão representar entre 10 e 15%, sendo expectável um aumento destes valores, devido às crescentes exigências de resistência química e/ou bacteriológica dos pavimentos. Entre os diferentes tipos de resinas, as epóxicas representam a maior percentagem de utilização. Um valor inferior a 10% deverá representar outras soluções para revestimentos de piso em instalações industriais. As principais vantagens dos revestimentos epóxicos traduzem-se em fatores como, resistência química e mecânica geralmente elevada, facilidade de limpeza e impermeabilidade, mesmo em espessuras reduzidas e, não menos importante, inúmeras possibilidades estéticas, tendo em conta a diversidade de acabamentos disponíveis (GARCIA e BRITO, 2005).

A proposição de um novo sistema estrutural ou a substituição parcial de elementos tradicionais por elementos de plástico reciclado deve vir seguida do estudo da mudança da arquitetura que será necessária, até para definir em quais soluções o plástico pode ser aplicado. Talvez um dos fatores mais importantes a se considerar é o vão que pode ser alcançado com essa estrutura. Além de manter a estabilidade da edificação, o novo material deve também atender às condições de serviço a que será submetido (PARENTE, 2006).

No caso particular dos plásticos, o fator que talvez seja o mais limitante é a temperatura. O uso de materiais combinados ou compósitos poliméricos contorna algumas deficiências dos plásticos, como a baixa rigidez e a suscetibilidade à variação de temperatura. Esses compósitos, antes aplicados exclusivamente na indústria aeronáutica e aeroespacial, passam a ser cada vez mais utilizados na construção civil, atendendo aos desafios impostos pelas arquiteturas cada vez mais arrojadas e aos requisitos de alta *performance* e de durabilidade (PARENTE, 2006).

Os revestimentos poliméricos têm sido largamente utilizados, principalmente devido as suas características de elevado desempenho e atendimento a diversos tipos de solicitações. Devido á diversidade de solicitações as quais estes revestimentos podem ser expostos, faz-se necessário a delimitação dos valores mínimos de resistência exigidos em função do tipo de utilização (EISINGER, 2003).

Para uma correta concepção da estrutura, visando o aproveitamento das vantagens do material plástico, certas propriedades físicas e mecânicas devem ser observadas, a depender do fim a que se destina a estrutura, pois devem ser levadas em consideração as peculiaridades

desse material, cujo comportamento é bastante diferente dos relativos aos metais, à madeira e ao concreto. A seguir são mostradas as propriedades mais relevantes em um projeto estrutural.

- Resistência à tração;
- Resistência à compressão;
- Resistência à flexão;
- Módulo de Elasticidade (para diversas temperaturas);
- Resistência à fadiga;
- Resistência ao impacto;
- Absorção de água;
- Temperatura de transição vítrea -  $T_g$ ;
- Coeficiente de expansão térmica (PARENTE, 2006).

A utilização de materiais poliméricos como matriz para compósitos, juntamente com outros resíduos como materiais de revestimentos, deve levar em conta todas as limitações desses materiais, principalmente as que dizem respeito a exposição á variações de temperatura. Entretanto, para os atuais problemas com acúmulo desses resíduos, tem-se na fabricação de materiais de revestimentos uma boa alternativa para a reciclagem, transformando esses resíduos em um produto de maior valor agregado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização da etapa experimental dessa dissertação, foram utilizados os produtos químicos relacionados abaixo:

- Polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) fornecido pela A B C M Ind. e Com. de Plástico e Papel Ltda., na forma de pequenos pellets de coloração verde azulada, como mostra a Figura 3, utilizado como matriz polimérica;



**Figura 3** - Aspecto do polietileno (PEBDrec) na forma de pellets.

- Resíduo de carepa (utilizado como carga para a confecção dos compósitos poliméricos), fornecido pela siderúrgica Gerdau-Cosigua Ltda, em sua forma original, um pó muito fino de coloração cinza e preto como ilustrado na Figura 4;



**Figura 4** - Aspecto da carepa fornecida pela Gerdau-Cosigua S.A

- Resíduo de catalisador de equilíbrio desativado (E-Cat), (utilizado como carga para a confecção dos compósitos poliméricos) na forma de pó uniforme inodoro, de livre escoamento, bastante leve e constituído de partículas esféricas e regulares, de coloração cinza clara, como ilustrado na Figura 5 fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A;





**Figura 5** - Aspecto do E-cat fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.

- Xileno 98,5% P.A,  $\rho=0,863$  kg/L; Isofar indústria e comércio de produtos químicos Ltda. Rio de Janeiro, RJ, utilizado como solvente para análise de densidade;
- Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 30% P.A, B'Herzog Varejo de Produtos Químicos Ltda. Rio de Janeiro, RJ, utilizado como, recebido, no tratamento da superfície do PEBD rec;
- Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ) P. A, B'Herzog Varejo de Produtos Químicos Ltda. Rio de Janeiro, RJ, utilizado como, recebido, no tratamento da superfície do PEBD rec.

### 3.2 Equipamentos Utilizados

Além dos tradicionais aparelhos utilizados em laboratórios de pesquisa, foram também utilizados nesta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Analisador termogravimétrico (TGA), Perkin-Elmer modelo Pyris 1 TGA <sup>(c)</sup>;
- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g <sup>(d)</sup>;
- Difratômetro de Raio-x Rigaku Miniflex <sup>(d)</sup>;
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Thermo (Electron Corporation) Nicolet, Modelo 6700 <sup>(d)</sup>;
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, Fannen <sup>(d)</sup>;
- Microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo QUANTA 400 e voltagem de 20 KV <sup>(a)</sup>;
- Misturador interno HAAKE PolyLab OS <sup>(d)</sup>;
- Moinho de facas <sup>(d)</sup>;
- Paquímetro Mitutoyo Dial calipers, com sensibilidade de 0,05 mm <sup>(d)</sup>;
- Picnômetro de 100 ml <sup>(d)</sup>;
- Placa de aquecimento com a agitação magnética, FALC <sup>(d)</sup>;
- Plastógrafo Haake Rheocord System 9000 acoplado com câmera de mistura Rheomix 600, e rotor modelo Roller <sup>(b)</sup>;
- Prensa hidráulica com aquecimento SOLAB <sup>(d)</sup>;
- Termômetro <sup>(d)</sup>;

Local onde foram realizadas as análises:

- (a) CETEM – Centro Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ
- (b) IMA/UFRJ – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, RJ.
- (c) INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ
- (d) UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

### 3.3 Metodologia

#### 3.3.1 Moagem do PEBDrec

Todo o PEBDrec, foi moído em moinho de facas do laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (Figura 6). A moagem teve como objetivo, diminuir a superfície de contato entre as partículas (Figura 7), para um melhor efeito do agente químico, no processo de oxidação da superfície do polímero.



**Figura 6** - Moinho de facas (Laboratório de LABEQ/DEQ/UFRRJ, 2009).



**Figura 7** – PEBDrec moído

### 3.3.2 Tratamento da superfície das partículas do PEBDrec com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com KMnO<sub>4</sub> separadamente.

As partículas de PEBDrec moídas foram então submetidas ao tratamento de oxidação, utilizando os dois diferentes agentes oxidantes. Parte do PEBDrec foi submetido a solução oxidante de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), na concentração de 30% (v/v), e a outra parte foi submetida a solução de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), na concentração 5% (m/v), de acordo com NUNES e colaboradores (1997). A reação se deu com o aquecimento do PEBDrec moído, imerso na solução de cada agente oxidante. As proporções envolvidas no tratamento estão descritas na Tabela 6.

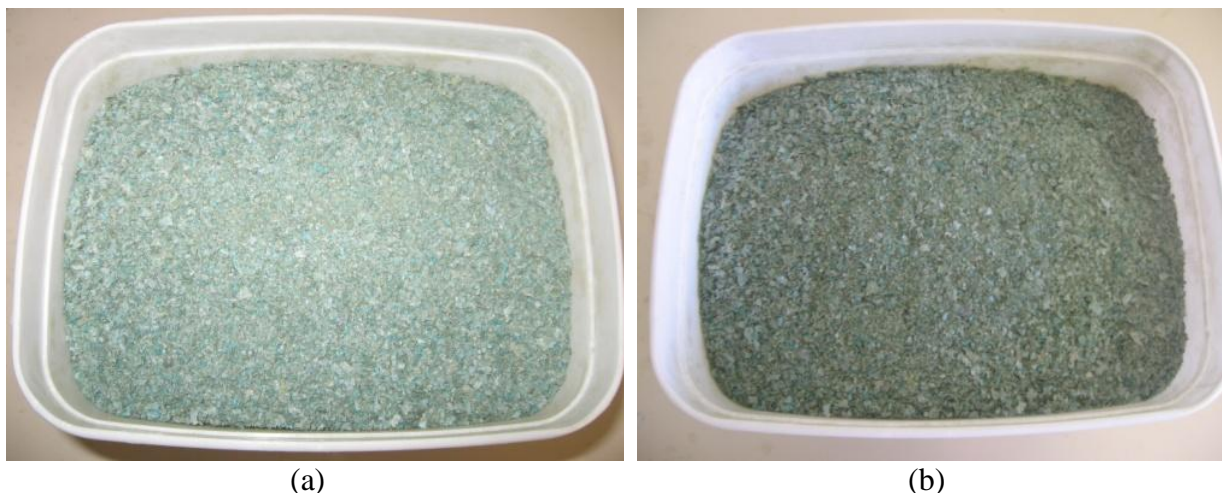
**Tabela 6:** Condições de tratamento químico do PEBDrec (NUNES *et al.*, 1997).

Agente oxidante (AO)	Razão AO : PEBD	Temperatura (°C)	Tempo de reação (Min)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 : 1	45°C ± 2°C	10, 20, 30
KMnO <sub>4</sub>	4 : 1	45°C ± 2°C	10, 20, 30

Após a reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. Para eliminar o excesso dos agentes oxidantes realizou-se a lavagem do sistema AO/PEBDrec com água destilada, até que o pH da água de lavagem atingisse o valor constante de pH ± 7,0, assegurando-se assim a total eliminação do resíduo de AO, do sistema. Em seguida, o PEBDrec foi colocado em estufa, sob a temperatura de ± 50°C, para secagem e posterior utilização (NUNES *et al.*, 1997). A Figura 8, traz o PEBDrec sendo tratado com o KMnO<sub>4</sub>. A Figura 9, mostra o PEBDrec após tratamento com os agentes oxidantes.



**Figura 8** – PEBDrec sendo tratado quimicamente com KMnO<sub>4</sub> á 45°C.



**Figura 9** - PEBDrec após exposição ao tratamento dos agentes oxidantes: (a) PEBDrec tratado com  $H_2O_2$ ; (b) PEBDrec tratado com  $KMnO_4$ .

### 3.3.3 Análise da massa específica real

A massa específica real do PEBDrec e dos resíduos de E-cat e Carepa, foram calculadas a partir do método do picnômetro descrito por Sanchez e colaboradores (2009). Utilizou-se, um picnômetro de 25 mL, e como solvente, a água para os resíduos e o xileno para o PEBDrec. Aplicando estes dados na Equação 1.

$$\rho = m / (V_{\text{picnômetro}} - (m_{\text{solvente}} / \rho_{\text{solvente}})) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$\rho$  = densidade da amostra ( $g/cm^3$ )

$m$  = massa da amostra (g)

$V_{\text{picnômetro}}$  = volume do picnômetro, neste caso  $100 \text{ cm}^3$

$\rho_{\text{xileno}}$  = densidade do xileno na temperatura da análise ( $g/cm^3$ )

$m_{\text{xileno}}$  = massa de xileno adicionado ao picnômetro contendo amostra (g)

### 3.3.4 Caracterização: Polímero, Resíduos e Compósitos

#### 3.3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica TG é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento, sendo seus resultados fundamentalmente de ordem quantitativa. A amostra é submetida a uma variação constante de temperatura em um forno, enquanto uma balança monitora a perda de massa. As amostras, de massa entre 9-13 miligramas, foram aquecidas desde a temperatura de 20 até  $800^\circ\text{C}$ , numa razão de  $20^\circ\text{C}/\text{minutos}$ , em atmosfera de nitrogênio. O objetivo foi avaliar a resistência térmica do PEBDrec puro e verificar a ocorrência das possíveis alterações provocadas pelo tratamento oxidativo. Para os compósitos, o objetivo foi avaliar a degradação térmica de cada componente separadamente, e posteriormente comparar com a degradação de seus compósitos.

### 3.3.4.2 Difração de raio X (DRX)

Dentre as vantagens para avaliar a presença ou a formação de alguma fase cristalina, assim como a verificação da variação da distância entre as cadeias poliméricas, as amostras de PEBDrec puro e de PEBDrec tratado com os agentes oxidantes foram caracterizadas por difração de raios X. Todas as amostras foram aderidas a uma superfície plana e analisadas no difratômetro RIGAKU, utilizando radiação  $K\alpha$  de cobre. A varredura foi feita a  $4^\circ$  ( $2\theta$ ) por minuto, no método contínuo, operado a 30 kV e 15 mA, com ângulos inicial e final de  $2^\circ$  e  $60^\circ$  ( $2\theta$ ), respectivamente. A distância interplanar é calculada segundo a Lei de Braag (Equação 2) (CANEVAROLO Jr., 2003).

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde as variáveis que interferem nos valores da distância interplanar  $d$  são: a ordem de difração  $n$ , o comprimento de onda da radiação incidente  $\lambda$  (neste caso,  $\lambda_{\text{cobre}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e o ângulo de difração  $\theta$ .

Também foi possível, calcular o grau de cristalinidade  $X_c$  por DRX em função das áreas correspondentes aos picos cristalinos e da área do halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos) a partir da equação 3:

$$X_c = A_c / (A_c + A_a) \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde  $A_c$  representa a soma das áreas dos picos cristalinos e  $A_a$  corresponde à área do halo amorfo.

À partir dos difratogramas obtidos, a cristalinidade das amostras foi calculada, inicialmente escolhendo a região que contém a maior parte dos picos ( $0^\circ$ - $60^\circ$ ). Em seguida, traçou-se uma linha reta entre os ângulos limite escolhidos, definindo a linha base. A área considerada ( $A_c + A_a$ ) foi calculada pelo método de integração. As regiões consideradas amorfas e cristalinas foram então separadas, através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas (escolhidos 16 pontos). Através da integração das áreas entre estas curvas e a área total ( $A_c + A_a$ ), pré-calculada foi possível estimar a cristalinidade das amostras. Foi utilizando programa Origin®, versão 6,0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais (MUCCILLO, 2009; SALMORIA *et al.*, 2008; SANDER, 2010).

### 3.3.4.3 Índice de Fluidez (MFI)

A medida do índice de fluidez (MFI) foi realizada em Plastômero Dynisco, modelo LMI 4000 polymer test, utilizando o peso de carga de 2,16 Kg a uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$  e tempo de pré-aquecimento de 300 segundos, conforme norma ASTM D1238. Foram realizados quatro cortes para cada amostra. O objetivo dessa análise era avaliar a possível ocorrência de cisões na cadeia ou reticulação, após a exposição ao oxidante

### 3.3.4.4 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Um espectro na região do infravermelho apresentará, na maioria das vezes, um grande número de bandas de absorção que caracterizam a existência de um determinado grupo funcional (BARBOSA, 2007). Neste trabalho a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada a fim de caracterizar os grupos funcionais do polietileno puro, e identificar o possível surgimento de novos grupos ou cisão de cadeia após a submissão ao tratamento do

PEBDrec com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As análises foram realizadas em espectrômetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR, com 128 varreduras, na faixa de número de onda de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na forma de filmes bem finos. A análise de FTIR foi utilizada para calcular os índices de grupos carbonila e vinila presentes nas amostras, usando as Equações 4 e 5 (STARK & MATUANA, (2004); KUMANAYAKA *et.al.*, 2010).

$$\text{Índice de Carbonila (IC)} = I_{1718}/I_{1473} (100) \quad \text{Equação (4)}$$

$$\text{Índice de Vinila (IV)} = I_{908}/I_{1473} (100) \quad \text{Equação (5)}$$

Onde I representa a intensidade da banda de absorção (em absorbância ou transmitância). A intensidade da banda de carbonila foi normalizada utilizando a banda a  $1473\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a banda de vibração do grupo  $\text{CH}_2$ . Essa banda foi escolhida por apresentar menor variação de intensidade durante a análise.

A análise de FTIR também foi utilizada para calcular o índice de cristalinidade do PEBDrec antes e após tratamento através do método descrito por Zerbi e colaboradores. Foram utilizadas as bandas correspondentes a PEBDrec cristalino, observadas a  $1473$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  e PEBDrec amorfo, observadas a  $1464$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ . O índice de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 6 (ZERB *et al.*, 1989 citado por KUMANAYAKA *et.al.*, 2010).

$$X = 100 - \frac{(1 - I_a/I_b)/1,233}{1 + I_a/I_b} (100) \quad \text{Equação (6)}$$

Onde  $I_a$  e  $I_b$  podem ser determinados a partir das bandas a  $1473$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$  ou  $730$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Para os compósitos, a espectroscopia no infravermelho teve como objetivo verificar a ocorrência de interações entre grupos específicos dos componentes das misturas.

#### 3.3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI, modelo QUANTA 400 e voltagem de 20 KV. Foram obtidas micrografias do PEBDrec e do PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$ , com intuito de verificar a ocorrência ou não, de alterações na superfície do polímero devido a reações químicas. Todas as amostras foram previamente recobertas com ouro (Au), antes de serem analisadas. Foram realizadas também, as micrografias para análise morfológica dos compósitos. As amostras dos compósitos foram fraturadas criogenicamente.

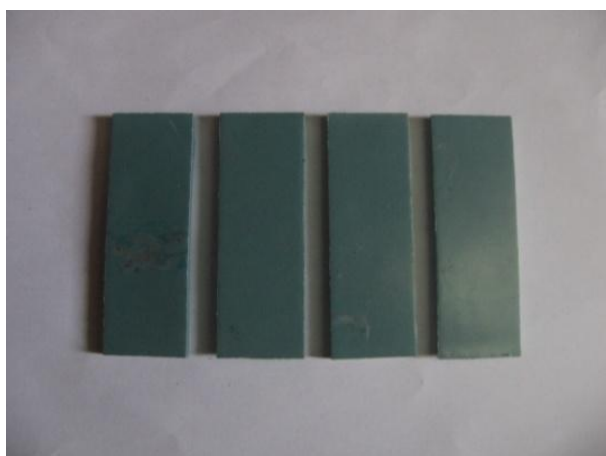
#### 3.3.4.6 Absorção de água

Os compósitos foram submetidos ao teste de absorção de água. Os corpos de prova ilustrados na Figura 12, foram prensados e cortados de acordo com a norma ASTM D 570 de 2010, assim como todo procedimento seguiu a referida norma. Foram utilizados quatro corpos de prova para cada amostra, e a porcentagem do aumento de peso foi calculado segundo a Equação 7.

$$\text{Aumento do peso\%} = ((m_t - m_0)/ m_0) \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Onde  $m_t$  é o peso da amostra úmida e  $m_0$  é o peso da amostra seca.





**Figura 10-** Corpos de prova para ensaio de absorção de água, segundo ASMT D570.

#### **3.3.4.7 Densidade dos compósitos**

Os valores de densidade dos compósitos foram calculados de acordo com Serafim e colaboradores (2006). Para a realização desse ensaio as placas dos compósitos foram submetidas á desidratação forçada em estufa a  $100 \pm 5$  °C até adquirir massa constante. A massa utilizada foi a média entre as massas das placas. O volume das placas foi calculado com as medidas adquiridas no paquímetro. A densidade foi calculada a partir da Equação 8.

$$\rho_c = M/V \quad \text{Equação (8)}$$

#### **3.3.5 Desenvolvimento dos Compósitos**

Parte dos compósitos dessa dissertação foi preparada através de um Misturador interno HAAKE PolyLab OS, da UFRRJ, outra parte foi preparada através do Plastógrafo Haake Rheocord System 9000 acoplado com câmara de mistura Rheomix 600, e rotor modelo Roller do IMA/UFRJ. Os compósitos foram misturados durante 10 minutos á 140°C e rotação de 40 rpm. De acordo com REDIGHIERI, 2006, para o Haake Rheocord System 9000, o cálculo da massa (gramas) da mistura produzida por cada batelada no misturador é dado pela Equação 9:

$$M = \rho \cdot V_n \cdot 0,7 \quad \text{Equação (9)}$$

onde:

M = valor máximo da massa da mistura;  
 $\rho$  = densidade do material a ser misturado;  
Vn = volume livre da câmara de mistura.

Para o HAAKE PolyLab OS, o cálculo da massa se baseou na Equação 10 onde o volume máximo da câmara de mistura era 60% do volume livre total da câmara de mistura.

$$\rho = M/V_m \quad \text{Equação (10)}$$

onde:

M = valor máximo da massa da mistura;

$\rho$  = densidade do material a ser misturado;  
 $V_m$  = volume livre da câmara de mistura.

A Figura 10a ilustra o aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  e a Figura 10b, ilustra o aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por  $KMnO_4$ .



**Figura 11-** (a) Aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por  $H_2O_2$ , (b) aspecto dos compósitos produzidos com PEBDrec modificado por  $KMnO_4$ .

Foram preparados, 18 compósitos distintos, seus componentes e composição estão relacionados abaixo:

- Compósito 1 – 97% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 3% de Carepa;
- Compósito 2 – 95% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 5% de Carepa;
- Compósito 3 – 85% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 15% de Carepa;
- Compósito 4 – 97% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 3% de E-Cat;
- Compósito 5 – 95% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 5% de E-Cat;
- Compósito 6 – 85% de PEBDrec modificado por  $H_2O_2$  + 15% de E-Cat;
- Compósito 7 – 97% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 3% de Carepa;
- Compósito 8 – 95% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 5% de Carepa;
- Compósito 9 – 85% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 15% de Carepa;
- Compósito 10 – 97% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 3% de Carepa;
- Compósito 11 – 95% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 5% de Carepa;
- Compósito 12 – 85% de PEBDrec modificado por  $KMnO_4$  + 15% de Carepa;
- Compósito 13 – 97% de PEBDrec + 3% de Carepa;
- Compósito 14 – 95% de PEBDrec + 5% de Carepa;
- Compósito 15 – 85% de PEBDrec + 15% de Carepa;
- Compósito 16 – 97% de PEBDrec + 3% de E-Cat;
- Compósito 17 – 95% de PEBDrec + 5% de E-Cat;
- Compósito 18 – 85% de PEBDrec + 15% de E-Cat;



A Figura 12 apresenta um as etapas da preparação dos compósitos no misturador HAAKE Polylab OS da UFRRJ.



Misturador interno



Mistura sendo processada



Mistura finalizada



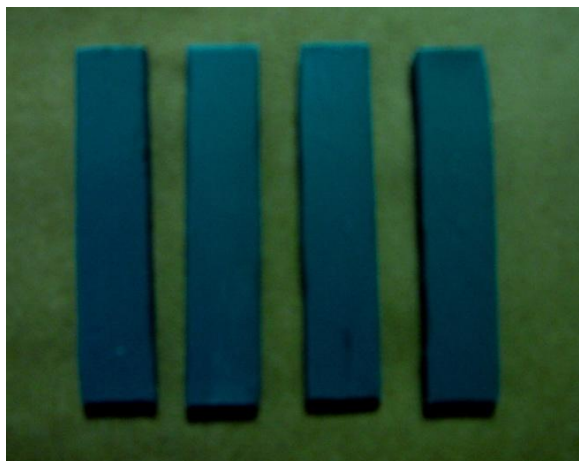
Retirada da mistura

**Figura 12-** Etapas da preparação dos compósitos no misturador HAAKE Polylab OS da UFRRJ

### 3.3.6 Propriedades Mecânicas

#### 3.3.6.1 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado em um equipamento Impacto instrumentado modelo Resil Impactor, de acordo com a ASTM D256. Foi utilizado um martelo de 4 joules em um ângulo de 80° a 23°C. Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada amostra, confeccionados por compressão em moldes em prensa hidráulica. O objetivo era avaliar o efeito do tratamento do PEBDrec com agentes oxidantes e o efeito da inserção das cargas na resistência do polímero. A Figura 13 mostra a fotografia de alguns dos corpos de prova.



**Figura 13-** Corpos de provas confeccionados por compressão para ensaio de resistência ao impacto.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

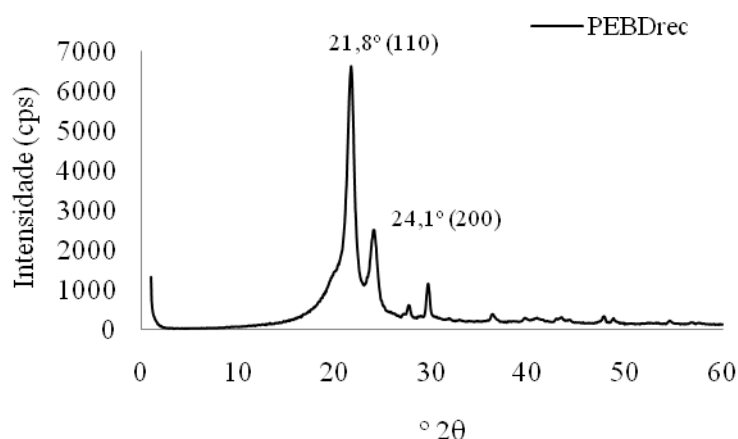
### 4.1 Caracterização do Polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec)

#### 4.1.1 Massa específica real

A massa específica real do PEBDrec, foi calculada a partir do método do picnômetro, utilizando um picnômetro de 25 mL, e como solvente, a água. O resultado para a massa específica real foi de  $0,90 \text{ g/cm}^3$  ( $900 \text{ kg/m}^3$ ).

#### 4.1.2 Difração de raios X (DRX)

O polietileno apresenta uma estrutura cristalina tipicamente ortorrômbica (planos 110 e 200), mas pode apresentar também a estrutura metaestável monoclínica (plano 010) (MUNARO, 2007; MATHIAS, 2010). A Figura 14, apresenta o difratograma do PEBDrec contendo os picos de DRX característicos, relacionados à estrutura ortorrômbica do polietileno. Usando-se a Equação 2, segundo a Lei de Braag (CANAVEROLO, 2003), para calcular a distância interplanar dos picos mais característicos do PEBDrec temos para o pico referente ao plano (110) a distância interplanar igual a  $4,08 \text{ \AA}$  e para o pico referente ao plano (200) a distância interplanar igual a  $3,69 \text{ \AA}$ .

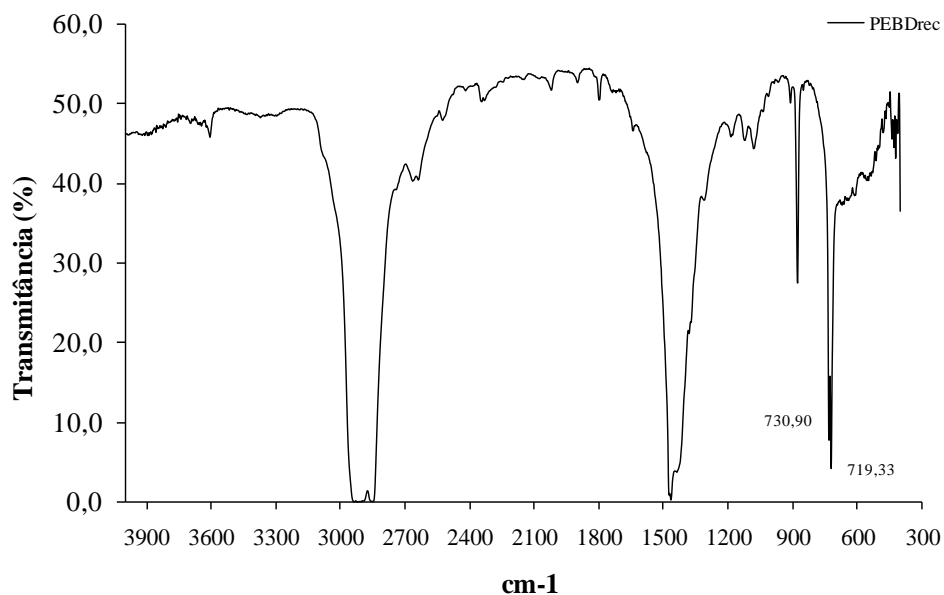


**Figura 14-** Difratograma de raios X do PEBDrec.

#### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Forrier (FTIR)

Podemos observar pela Figura 15, que os espectros de PEBDrec apresentam bandas características de cadeias de PEBD, em torno de  $2926$  e  $2852 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre  $1473$ - $1464 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e das bandas entre  $731$ - $719 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo. Além das bandas características de polietileno, os espectros apresentaram bandas de grupos hidroxila, em torno de  $3454 \text{ cm}^{-1}$ , e de grupos carbonila entre  $1772$ - $1718 \text{ cm}^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente, e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre  $1687$ - $1645 \text{ cm}^{-1}$ . Também foi possível

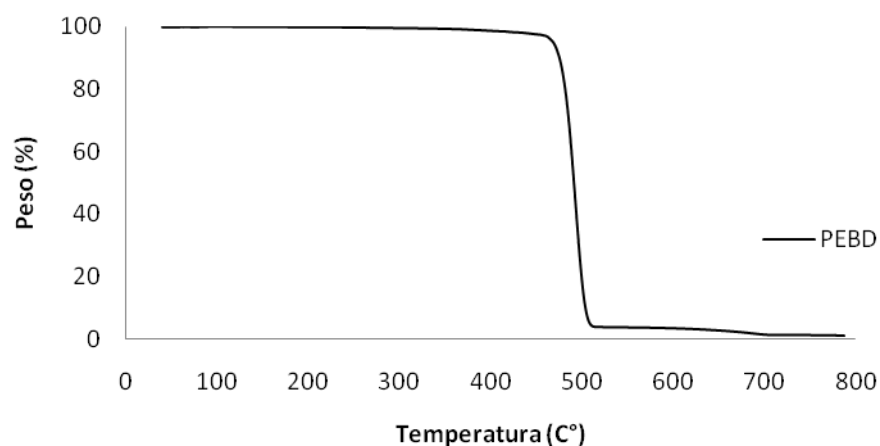
observar, nas regiões entre  $2000 - 1665 \text{ cm}^{-1}$ , sobrepostas as bandas de grupos carbonila, bandas de combinação e de harmônicas, referentes a substituição de anel aromático (PAVIA et. al. (2010); Barbosa (2007)). Todas estas bandas são atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado, a presença de resíduo de outros materiais poliméricos (poliestireno ou politereftalato de etileno) e a oxidação da superfície do material polimérico após o tratamento químico.



**Figura 15-** Espectros na região do infravermelho do PEBDrec.

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

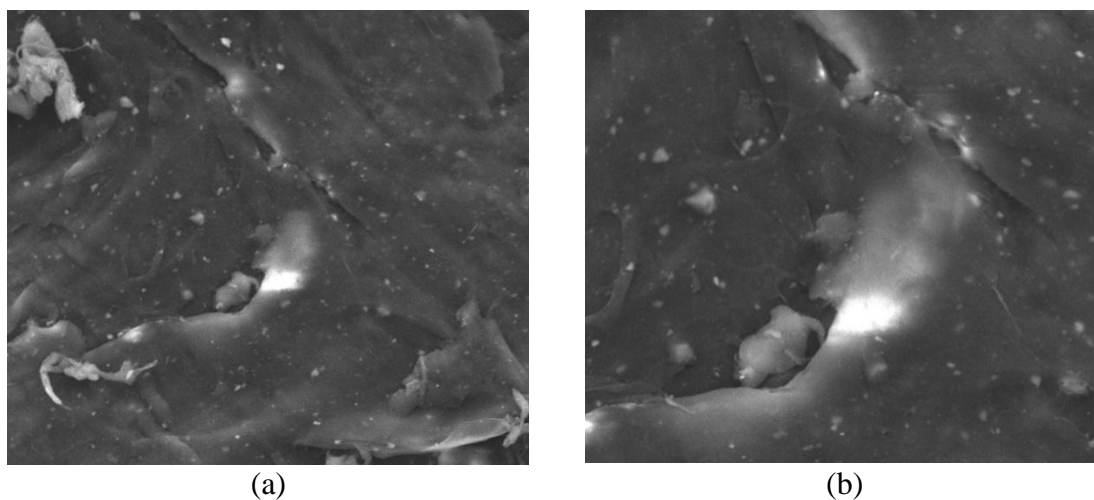
A Figura 16 apresenta a curva termogravimétrica para o PEBDrec em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Pode-se observar pela curva termogravimétrica que o polietileno reciclado teve o início de sua perda de massa em  $\pm 400^\circ\text{C}$ . Pode-se observar por esse termograma que a curva do PEBDrec mostrou a degradação relacionada às cadeias poliméricas e a dos possíveis aditivos, acima de  $500^\circ\text{C}$ , com perda de massa em percentagens bastante baixas. Os aditivos presentes no polímero não interferiram significativamente na temperatura de degradação. A temperatura onde a velocidade de perda de massa foi máxima (derivada da curva termogravimétrica em % por  $^\circ\text{C}$ ) foi de  $\pm 490^\circ\text{C}$ .



**Figura 16-** Curva Termogravimétrica do PEBDrec.

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17, temos as micrografias do PEBDrec não tratado. Pode ser observado, por essas figuras, um grande número de partículas de diferentes diâmetros dispersas na matriz polimérica. Possivelmente essas partículas correspondem a aditivos adicionados durante o processamento do PEBD, já que o polímero analisado é um material reciclado de cor verde azulada.



**Figura 17-** Micrografias de partículas de PEBDrec em diferentes resoluções: (a) 1000x; (b) 2000x.

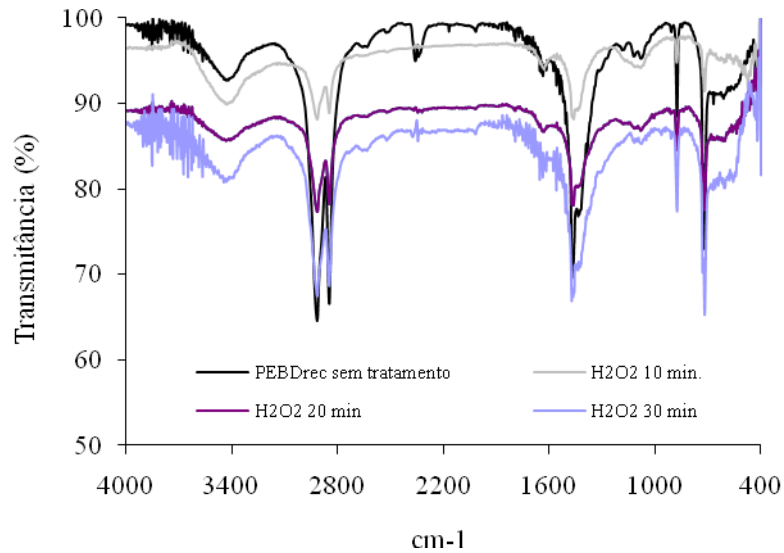
## 4.2 Modificação da superfície do PEBDrec através da submissão ao tratamento químico

### 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

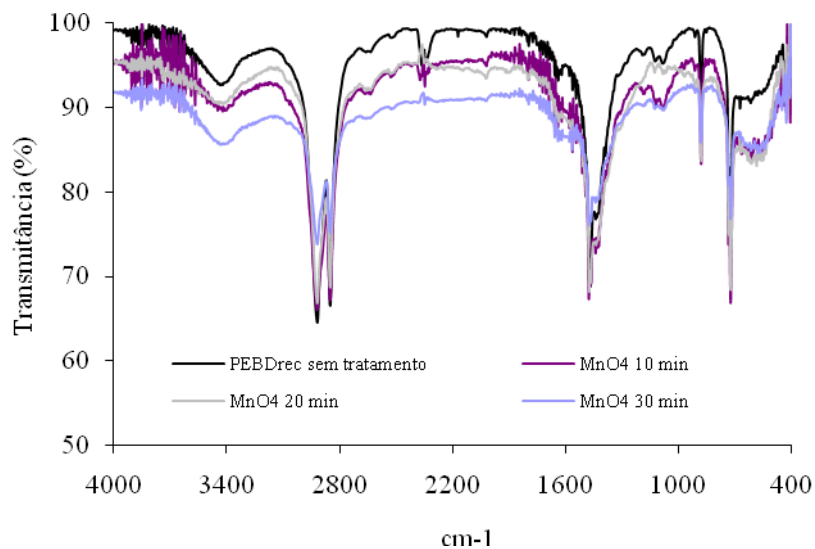
A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para caracterizar o polietileno reciclado (PEBDrec), quanto aos principais grupos químicos presentes na sua estrutura e avaliar a probabilidade de ocorrência de reação de oxidação na superfície desse material, através da investigação de mudanças na intensidade de

grupos carbonila. Adicionalmente, mudanças na estrutura do polímero também foram investigadas por formação de grupos vinila e alterações na sua cristalinidade.

As Figuras 18 e 19 apresentam os espectros de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$  e  $KMnO_4$ ) nos três diferentes tempos de processo.



**Figura 18** - Espectros de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com  $H_2O_2$ , em diferentes tempos.



**Figura 19** - Espectros de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com  $KMnO_4$ , em diferentes tempos.

Podemos observar pelas figuras que os espectros de PEBDrec antes e após o tratamento químico apresentaram bandas características de cadeias de PEBD, em torno de 2926 e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre 1473-1464  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e das bandas entre 731-719  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo. Além das bandas características de polietileno, os espectros apresentaram bandas de grupos hidroxila, em torno de 3454  $\text{cm}^{-1}$ , e de grupos carbonila entre 1772-1718  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente, e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre 1687-1645  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado e/ou a oxidação da superfície do material polimérico após o tratamento químico (CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010). A Tabela 7 apresenta a análise de FTIR das bandas mais características do PEBDrec.

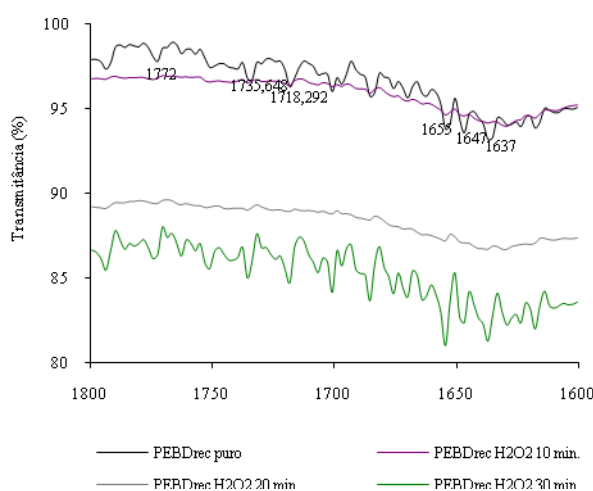
**Tabela 7** - Análise de FTIR do PEBDrec contendo as bandas mais características com seus respectivos grupos funcionais, números de onda e modos vibracionais (CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais	Modos vibracionais
3454	OH	H <sub>2</sub> O (ligações de H)
2926	C-H ( $\text{CH}_2$ )	Estiramento assimétrico
2852	C-H ( $\text{CH}_2$ )	Estiramento simétrico
1772, 1736, 1718	C=O	Estiramento de ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos e/ou aldeídos
1637	C=C	Estiramento de grupamentos vinílicos ou aromáticos
1473 e 1464	C-H ( $\text{CH}_2$ )	Deformação angular tipo flexão $\text{CH}_2$ cristalino e amorfo)
1136	C-O-X	Estiramento de ligação éster
877	C=C	Estiramento de ligação vinilideno
719 e 731	C-H ( $\text{CH}_2$ )	Deformação angular tipo balanço

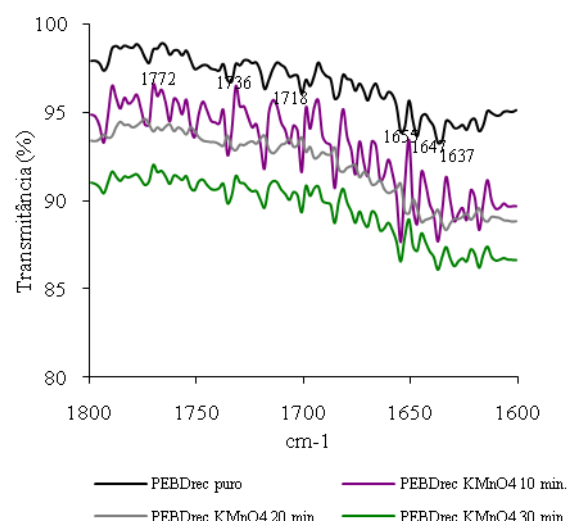
Além das condições ambientais que influenciam a velocidade da degradação do polietileno, também alguns fatores intrínsecos ao processamento podem contribuir para sua mais rápida oxidação, tais como a presença de insaturações (provenientes da polimerização), íons metálicos (do processamento e manufatura), carbonilas, hidroperóxidos e aromáticos polinucleares. Além disso, há os fatores de estrutura e morfologia como espessura, densidade, ramificações e cristalinidade que exercem um papel importante na estabilidade e na taxa de oxidação (GULMINE, 2004).

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de FTIR com o detalhamento das bandas na região da carbonila (1800  $\text{cm}^{-1}$  e 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), especificamente em 1736 e 1718  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a grupos éster e carboxílicos, respectivamente, após o tratamento químico do PEBDrec. Pode-se observar por essas figuras que o PEBDrec já apresentava bandas referentes a grupos carbonila de ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos, provavelmente por oxidação do material polimérico quando do processo de reciclagem ou pela presença de algum aditivo (corantes, estabilizantes etc). O material polimérico submetido aos agentes oxidantes mostrou

que para pequenos tempos de tratamento utilizando o  $H_2O_2$  como oxidante, houve diminuição nas intensidades das bandas de carbonila, levando a conclusão que os possíveis aditivos presentes no material polimérico sofreram processo de degradação ou processo de reticulação das cadeias (FECHINE *et al.*, 2006). Para o maior tempo (30 minutos) de exposição do material polimérico ao peróxido, as bandas referentes ao grupo carbonila voltaram a se intensificar, muito provavelmente devido à oxidação das cadeias poliméricas. O tratamento do material polimérico reciclado com o agente oxidante  $KMnO_4$  mostrou um processo de degradação mais lento, com diminuição das bandas de carbonila (10 e 20 minutos de tratamento) e novamente intensificação de bandas referentes à grupos carbonila, com 30 minutos de tratamento, provavelmente devido a oxidação das cadeias poliméricas, porém menos intensas do que o tratamento com o  $H_2O_2$ .



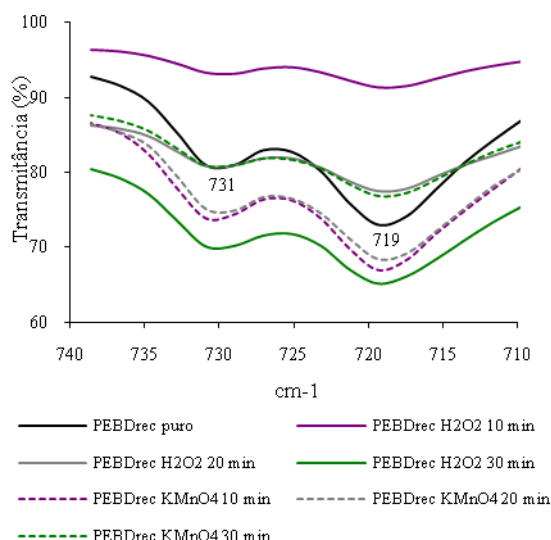
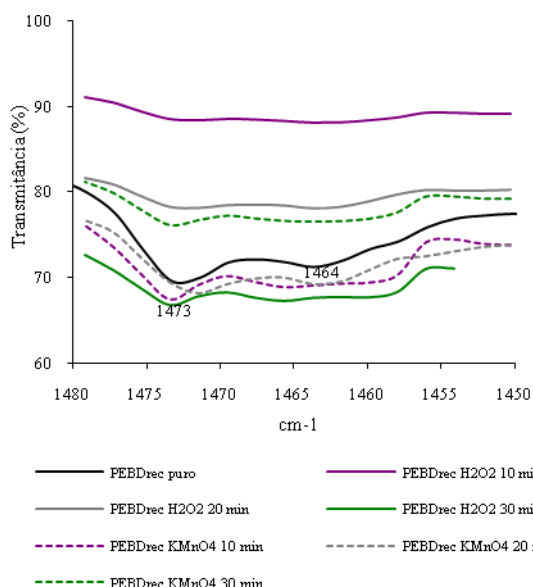
**Figura 20** – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com  $H_2O_2$ , na região de  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 21** – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após o tratamento com  $KMnO_4$ , na região de  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ .

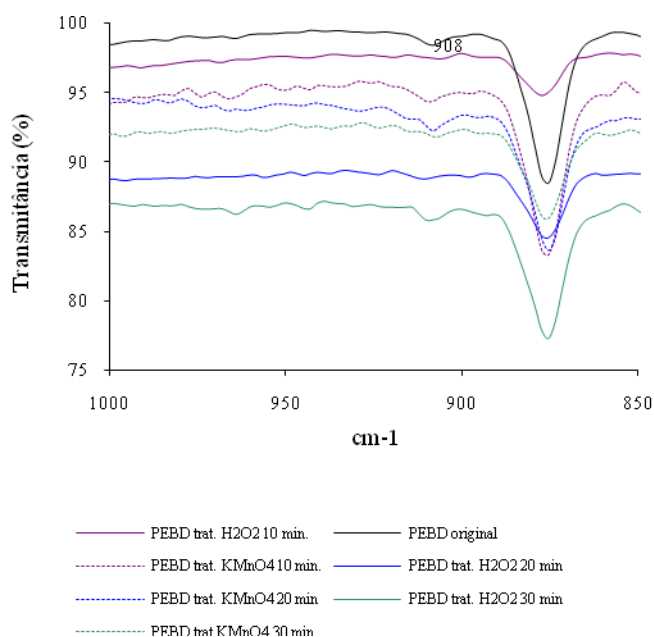
As Figuras 22 - 24 apresentam o detalhamento das bandas de absorção em torno de  $1480-1450$ ,  $1000-900$  e  $740-710\text{ cm}^{-1}$ , utilizadas para os cálculos dos índices de carbonila (IC), vinila (IV) e grau de cristalinidade (X).





**Figura 22** – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$ , nas regiões de  $1480\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ .

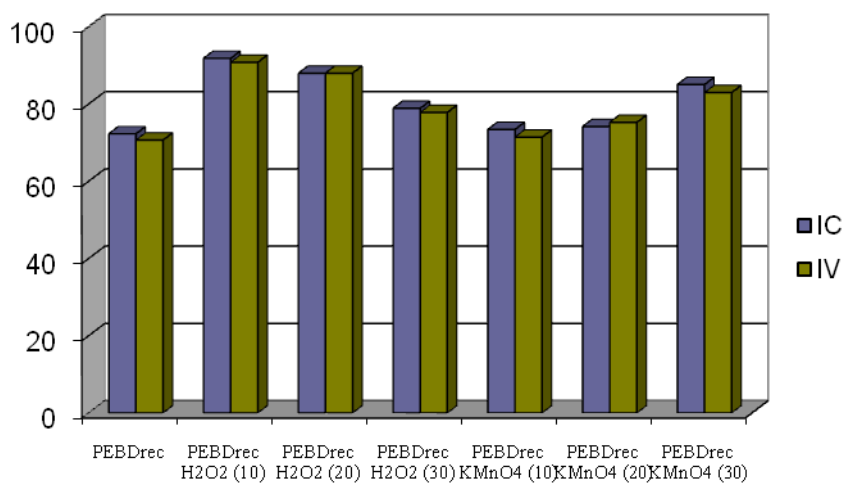
**Figura 23** – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$ , nas regiões de  $740\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 24** – Detalhamento do espectro de FTIR do PEBDrec antes e após os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$ , nas regiões de  $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ .

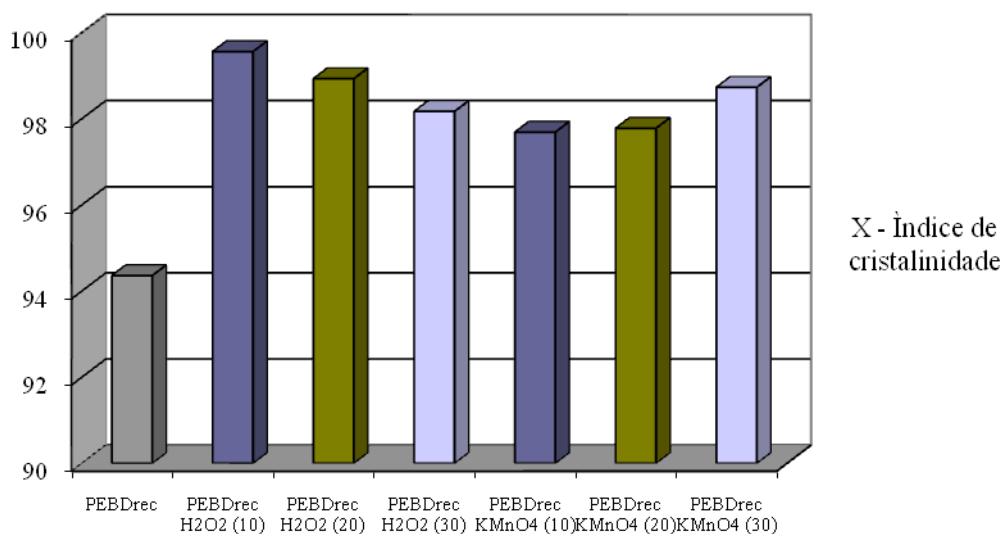
Os índices IC, IV e X (índice de grupos carbonila, grupos vinila e cristalinidade) do PEBDrec antes e após os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KMnO}_4$  foram obtidos utilizando as equações 4 – 6, a partir das intensidades das bandas em  $1718$ ,  $1473$ ,  $908$ ,  $731$  e  $721\text{ cm}^{-1}$ . Com esses dados pode-se plotar os gráficos de índice de grupos carbonila e vinila, e índice de

crystalinidade, em relação ao PEBDrec tratado e não tratado em diferentes tempos (Figuras 25 e 26).



**Figura 25** – Índices de grupos carbonila (IC) e grupos vinila (IV) em relação ao PEBDrec tratado e não tratado com os agentes oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>), em diferentes tempos.

Pode-se observar a partir da Figura 25 que o PEBDrec sem tratamento apresenta praticamente os mesmos valores para os índices de carbonila e vinila. No entanto, tanto o PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quanto tratado com KMnO<sub>4</sub> apresentam valores desses índices superiores ao do polímero não tratado, sendo que para o polietileno tratado com KMnO<sub>4</sub> esse aumento é menos pronunciado. Esses resultados levam a conclusão que o peróxido de hidrogênio foi mais efetivo no processo de oxidação da superfície do polietileno do que o permanganato de potássio. Porém, o aumento do tempo de exposição do material polimérico leva a diminuição do índice de carbonila e de vinila, muito provavelmente devido também à degradação de aditivos presentes, que apresentam também grupos carbonila em suas estruturas químicas. No caso da submissão do PEBDrec ao oxidante KMnO<sub>4</sub>, verificou-se que o aumento dos índices de carbonila e de vinila foram menos acentuados, levando-se a conclusão de que há a necessidade de maior tempo de exposição para que esse agente oxidante apresente resultados semelhantes ao do peróxido, como observado para o resultado obtido em 30 minutos de submissão do PEBDrec ao KMnO<sub>4</sub>.



**Figura 26** – Índices de cristalinidade (X) obtidos a partir de FTIR, em relação ao PEBDrec tratado e não tratado com os agentes oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>), em diferentes tempos.

Pode-se observar pela Figura 26 que o grau de cristalinidade calculado por FTIR, nos fornece um valor de cristalinidade muito elevado em comparação aos valores da literatura e àqueles encontrados por DRX. Sabe-se pela literatura que o PEBD possui cristalinidade entre 40-60% (ODIAN, 1991; COUTINHO et al., 2003 ) devido ao seu alto grau de ramificações que inibem a formação de regiões cristalinas.

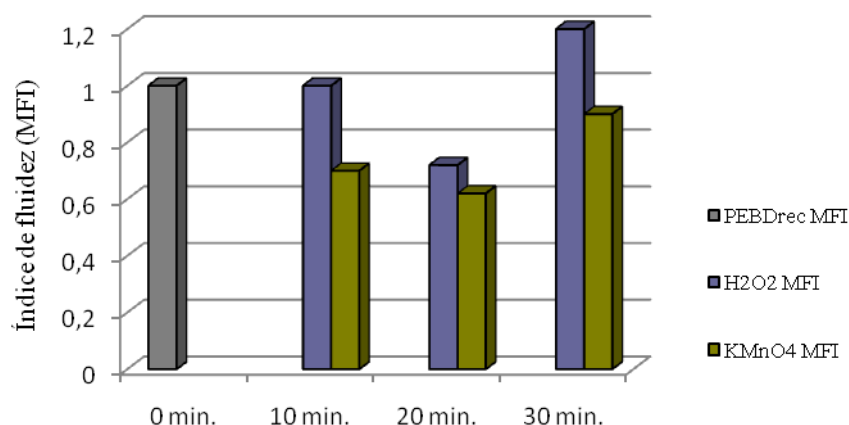
O grau de cristalinidade calculado a partir da análise de FTIR, usando os valores de absorvância das bandas em 731 e 721 cm<sup>-1</sup>, no entanto, forneceu valores de cristalinidade acima de 90% para o PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esse comportamento provavelmente está relacionado a maior intensidade da banda em torno de 730 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibrações de grupos C-H (CH<sub>2</sub>) cristalino, mas também pode ser relativa a presença de grupos carbonila, na posição “para”, ligados a anel aromático, do poli(tereftalato de etileno) – PET, que pode estar presente no material polimérico como resíduo (TAVARES, 2007). A sobreposição dessas bandas pode ter mascarado os resultados de cristalinidade.

Para os cálculos a partir da análise de FTIR, os comportamentos de cristalinidade do PEBDrec na presença dos agentes oxidantes são exatamente opostos entre si e em relação ao grau de cristalinidade calculado por DRX. Por FTIR, os resultados indicaram que o tratamento com os agentes oxidantes proporcionou um índice de cristalinidade maior ao PEBDrec, quando comparado ao polímero não tratado. Esse aumento, como já mencionado pode ter relação com a eliminação de compostos químicos adicionados ao polímero, no momento do processamento e devido ao rompimento de ramificações das cadeias poliméricas, possibilitando uma maior organização da molécula. Com o aumento do tempo de exposição ao agente oxidante, as cadeias poliméricas principais devem estar sofrendo oxidação e, portanto, influenciando na cristalinidade do polímero. No caso do KMnO<sub>4</sub>, o tempo de exposição só foi suficiente para verificação da oxidação dos aditivos e/ou das ramificações das cadeias, e conseqüentemente, do aumento da cristalinidade.

#### 4.2.2 Índice de fluidez (MFI)

A Figura 27 mostra o efeito dos agentes oxidantes e do tempo no índice de fluidez do PEBDrec. Para o polímero submetido ao tratamento com  $H_2O_2$ , o valor do índice de fluidez se manteve inalterado durante os 10 primeiros minutos de tratamento. Com o aumento do tempo de tratamento para 20 minutos, esse valor apresentou uma diminuição significativa, porém, volta a aumentar em 30 minutos de tratamento, atingindo um valor superior ao índice de fluidez do PEBDrec não tratado. No caso do tratamento do PEBDrec com  $KMnO_4$ , o valor do índice de fluidez diminuiu significativamente até 20 minutos de tratamento e volta a aumentar com 30 minutos de submissão ao permanganato. Para todos os tempos de tratamento, no entanto, os valores de índice de fluidez permaneceram menores do que o PEBDrec não tratado e tratado com  $H_2O_2$ . As justificativas mais prováveis para esses comportamentos são a de ocorrência de degradação inicial dos aditivos presentes no PEBDrec, que se acentua em 20 minutos para o tratamento com  $KMnO_4$ , tornando o polímero mais cristalino, alterando, conseqüentemente, o seu índice de fluidez. A partir de 30 minutos de tratamento, o aumento da fluidez pode indicar também o início de degradação da cadeia polimérica (FECHINE *et al.*, 2006; LODI *et al.*, 2010). Esses resultados de MFI evidenciam o  $H_2O_2$  como um agente oxidante mais efetivo para oxidação desse material polimérico, quando comparado ao  $KMnO_4$ .

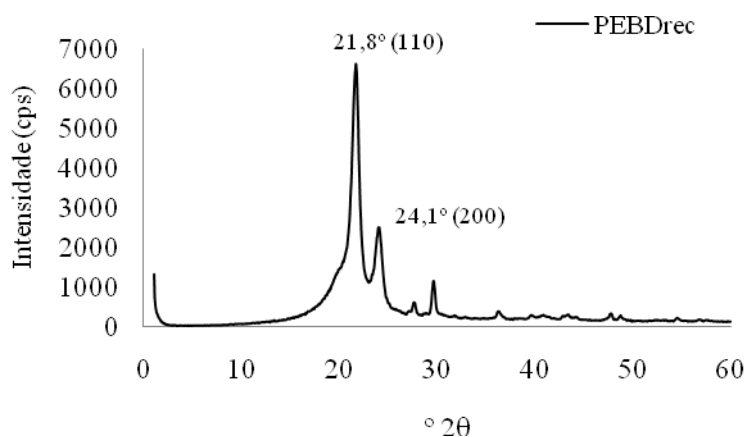
Para LODI e colaboradores (2010) a diminuição acentuada no índice de fluidez pode estar vinculada a formação de reticulações na cadeia polimérica, onde as variações ocorridas no valor do MFI indicam ocorrência de degradação oxidativa quer seja por ocorrência de ligação cruzada ou por quebra de cadeias (cisão) do polímero e a ocorrência do aumento no valor do MFI está ligada ao decréscimo do PM e a cisão das cadeias poliméricas. Nesse estudo só foi verificada a provável ocorrência da diminuição da massa molar do polímero após 30 minutos de tratamento com o peróxido de hidrogênio. No entanto, a diminuição do índice de fluidez para menores tempos de tratamento tanto com  $H_2O_2$ , quanto com  $KMnO_4$  não foram relacionadas à ocorrência de reticulação das cadeias poliméricas, devido ao aumento na cristalinidade do polímero sob tratamento.



**Figura 27** – Efeito do agente oxidante e do tempo de exposição no índice de fluidez (MFI) do PEBDrec.

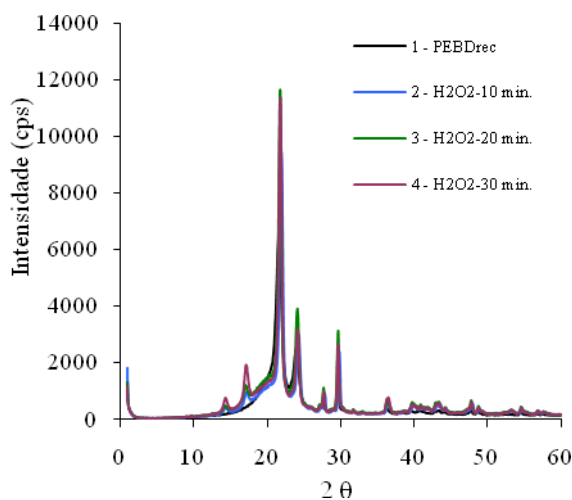
### 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raio-X foi utilizada para caracterizar o polietileno reciclado (PEBDrec), quanto à sua morfologia e cristalinidade, antes e após o tratamento com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$  e  $KMnO_4$ ). O polietileno apresenta uma estrutura cristalina tipicamente ortorrômbica (planos 110 e 200), mas pode apresentar também a estrutura metaestável monoclinica (plano 010) (MUNARO, 2007; MATHIAS, 2010). A Figura 28 apresenta o difratograma do PEBDrec contendo os picos característicos de DRX relacionados à estrutura ortorrômbica do polietileno.

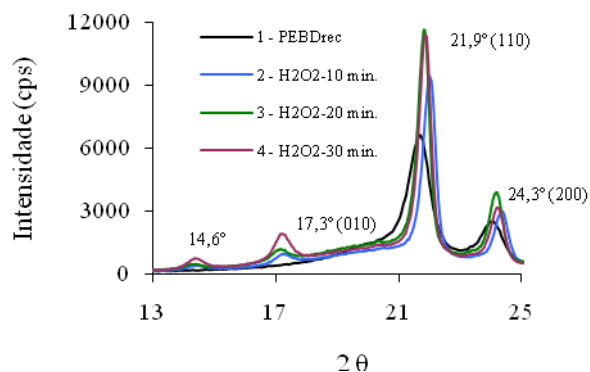


**Figura 28** - Difratograma do PEBDrec contendo os picos característicos de DRX, relacionados à estrutura ortorrômbica do polímero.

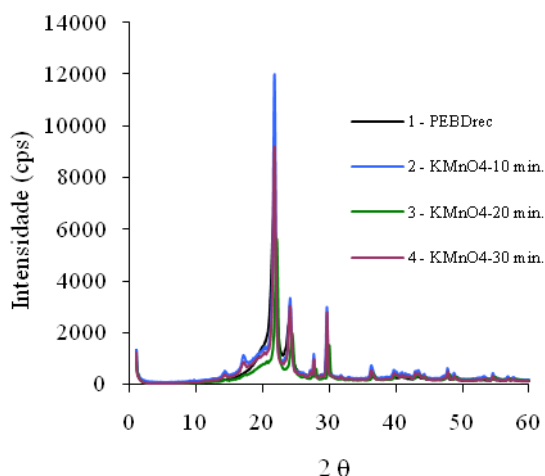
As Figuras 29-32 apresentam os difratogramas e o detalhamento do PEBDrec antes e após tratamento químico com os agentes oxidantes  $H_2O_2$  e  $KMnO_4$ , em diferentes tempos.



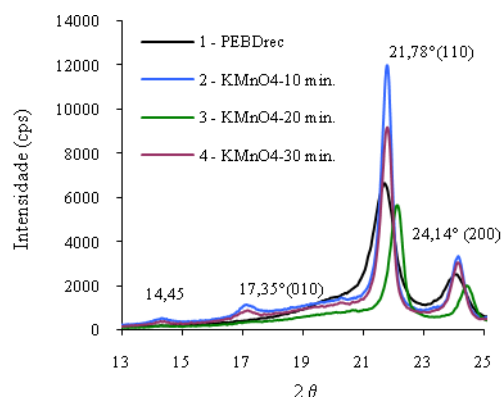
**Figura 29** - Difratoogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em diferentes tempos



**Figura 30** – Detalhamento dos difratogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na região entre 10-30° (2θ).



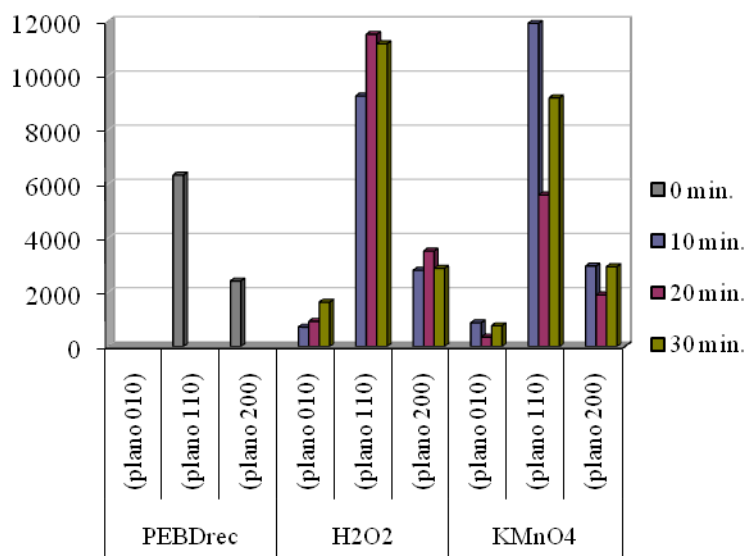
**Figura 31** - Difratoogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com KMnO<sub>4</sub>, em diferentes tempos



**Figura 32** – Detalhamento dos difratogramas do PEBDrec antes e após o tratamento com KMnO<sub>4</sub>, na região entre 10-30° (2θ).

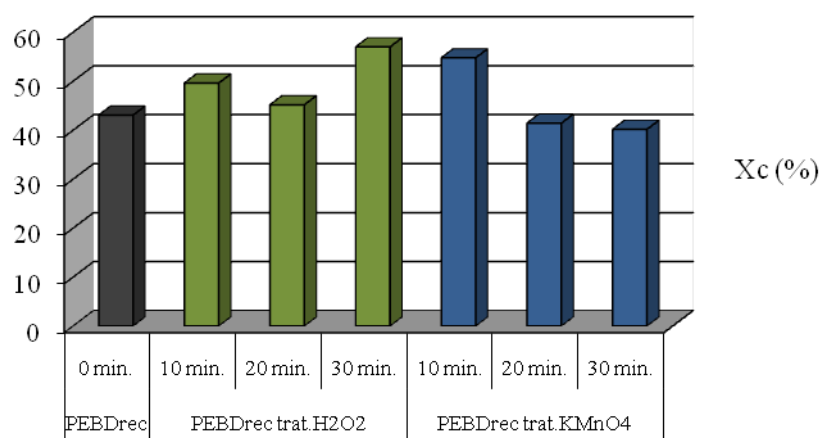
Pode-se verificar a partir dos difratogramas detalhados (Figuras 30 e 32) que o PEBDrec após sofrer tratamento com ambos os agentes oxidantes apresentou os dois picos de difração característicos, em 21,8° e 24,1° (2θ), relacionados a estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno. Além desses picos, os difratogramas apresentaram dois novos picos, em torno de 14,5° e 17,3° (2θ). Joo e colaboradores (2000) relacionaram esses picos novos com a estrutura metaestável monoclinica do polietileno, e atribuíram esse aparecimento às condições de temperatura e pressão dadas à reação de polimerização. Castricum e colaboradores (1997) também identificaram o pico monoclinico da estrutura cristalina do polietileno e atribuíram

esse aparecimento ao tratamento mecânico e o tempo de execução do tratamento dado ao polímero. Nesse estudo o aparecimento dos picos da estrutura monoclinica do polietileno foi atribuído ao tratamento químico e ao tempo de exposição do PEBDrec à esse tratamento. A explicação mais provável é a de que os aditivos oxidados podem estar agindo como um agente nucleante e induzindo a cristalização das cadeias de polietileno, mas produzindo cristais de estrutura adversa aos normalmente encontrados no polietileno cristalino. A Figura 33 apresenta as intensidades dos picos de difração referentes aos planos cristalinos (010, 110 e 200) do polietileno relacionadas ao PEBDrec antes e após o tratamento com os agentes oxidantes, nos diferentes tempos de exposição. Pode-se verificar pela figura que os picos referentes à estrutura cristalina monoclinica do PEBDrec apareceu em todas as variações do tratamento químico. Também pode ser observado que o tratamento químico submetido ao PEBDrec intensificou os picos de difração referentes a estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno para os dois agentes oxidantes e em todos os tempos de exposição.



**Figura 33** – Efeito do agente oxidante e do tempo de exposição nas intensidades dos picos de difração, referentes às estruturas monoclinica e ortorrômbica, do PEBDrec.

O grau de cristalinidade também foi calculado por DRX (Figura 34) e apresentou para o PEBDrec, um comportamento coerente ao da cristalinidade do PEBD da literatura com valores entre 40-60% (ODIAN, 1991). Os resultados mostram que a exposição ao agente oxidante  $H_2O_2$ , confere ao PEBDrec uma maior cristalinidade que se intensifica para o tempo de exposição em 30 minutos. Esses resultados podem ser o indicativo de eliminação dos aditivos presentes no PEBDrec para os menores tempos de exposição (10 e 20 minutos), sendo necessário, um maior tempo de exposição para que as ramificações das cadeias poliméricas sejam rompidas possibilitando uma maior organização da molécula, tornando-a mais cristalina. Para o PEBDrec tratado com  $KMnO_4$ , observa-se que somente em 10 minutos de exposição consegue-se um material mais cristalino, para tempos maiores (20 e 30 minutos), a cristalinidade do polímero é significativamente afetada caindo para valores menores que os do PEBDrec não tratado. Esses resultados indicam que, provavelmente, maiores tempos de exposição do polímero ao  $KMnO_4$  acarretaram em cisão das cadeias principais, conferindo uma menor resistência ao material.



**Figura 34** – Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec e do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$  ou  $KMnO_4$ ), obtidos através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0

A Tabela 8, traz os valores dos índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec e do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$  ou  $KMnO_4$ ), obtidos através dos difratogramas de raio X e os Índices de cristalinidade (X) obtidos a partir dos espectros no infravermelho. Pode se observar a grande diferença entre os resultados, mostrando claramente que os resultados obtidos por FTIR estavam mascarados pela banda sobreposta de aromáticos e a coerência apresentada pelos valores encontrados por DRX.

**Tabela 8-** Índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec e do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes ( $H_2O_2$  ou  $KMnO_4$ ), obtidos através dos difratogramas de raio X e os Índices de cristalinidade (X) obtidos a partir dos espectros no infravermelho.

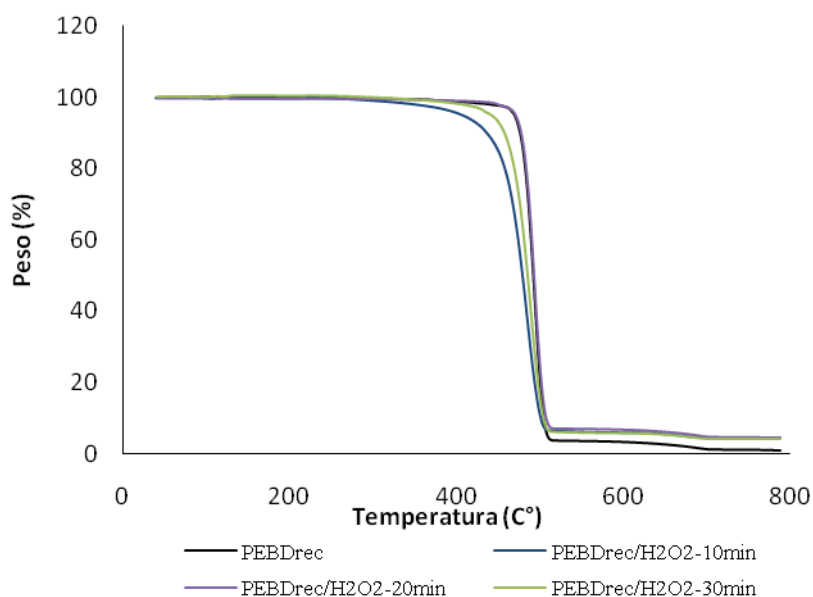
Polímero	Índice de cristalinidade (Xc) DRX (%)	Índice de cristalinidade (X) FTIR (%)
PEBDrec	43,06	94,36
PEBDrec - $H_2O_2$ 10 min.	49,61	99,56
PEBDrec - $H_2O_2$ 20 min.	45,18	98,93
PEBDrec - $H_2O_2$ 30 min.	57	98,17
PEBDrec - $KMnO_4$ 10 min.	54,77	97,69
PEBDrec - $KMnO_4$ 20 min.	41,42	97,78
PEBDrec - $KMnO_4$ 30 min.	40,17	98,73

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

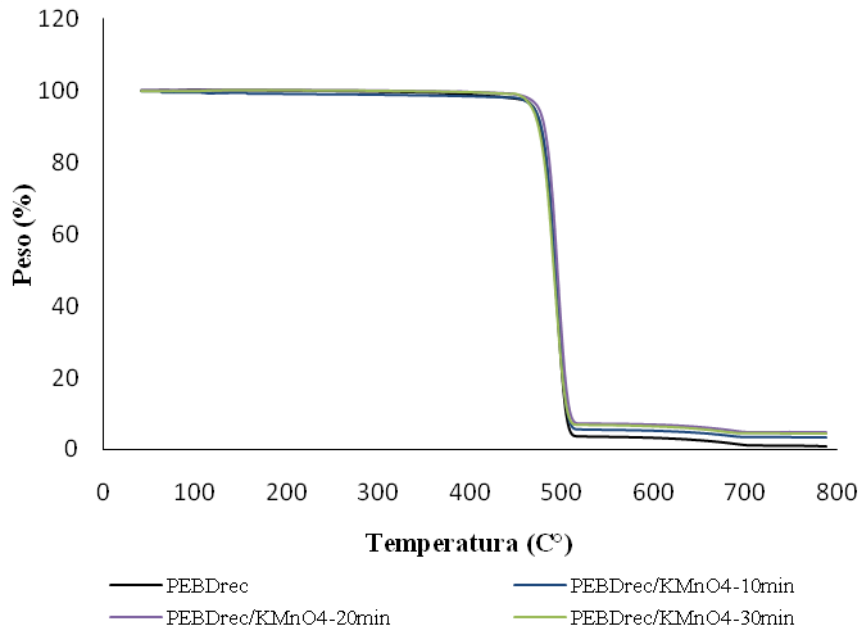
A degradação de um polímero envolve alterações na estrutura química e nas suas propriedades físicas com quebra de ligações nas cadeias poliméricas, o que conduz a materiais com características diferentes das do material base. As Figuras 35 e 36 apresentam as curvas termogravimétricas do PEBDrec não tratado e tratado com  $H_2O_2$  e  $KMnO_4$ , respectivamente, nos diferentes tempos de exposição.



Para o PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  houve uma redução da estabilidade térmica em relação ao PEBDrec não tratado, com perda de massa iniciando a partir da temperatura de  $300^\circ C$ , para o tempo de exposição de 10 minutos. Esse resultado pode ser explicado como sendo a degradação dos aditivos presentes no PEBDrec ou a degradação oxidativa das cadeias poliméricas provocada pela ação do  $H_2O_2$ . Porém, o processo de degradação oxidativa não foi evidenciado no tempo de 20 minutos, com a curva termogravimétrica não apresentando nenhuma alteração significativa na temperatura de degradação ou na perda de massa, relacionando a perda de massa à degradação dos aditivos presentes no PEBDrec e não à degradação da cadeia polimérica. No tempo de 30 minutos, verificou-se novamente uma redução da estabilidade térmica do material polimérico, em relação ao PEBDrec não tratado. Essa degradação, com respectiva perda de massa, teve início a partir da temperatura de  $\pm 350^\circ C$  e pode estar relacionada, nesse maior tempo, à degradação da cadeia polimérica.



**Figura 35** – Curva termogravimétrica do PEBDrec não tratado e tratado com  $H_2O_2$

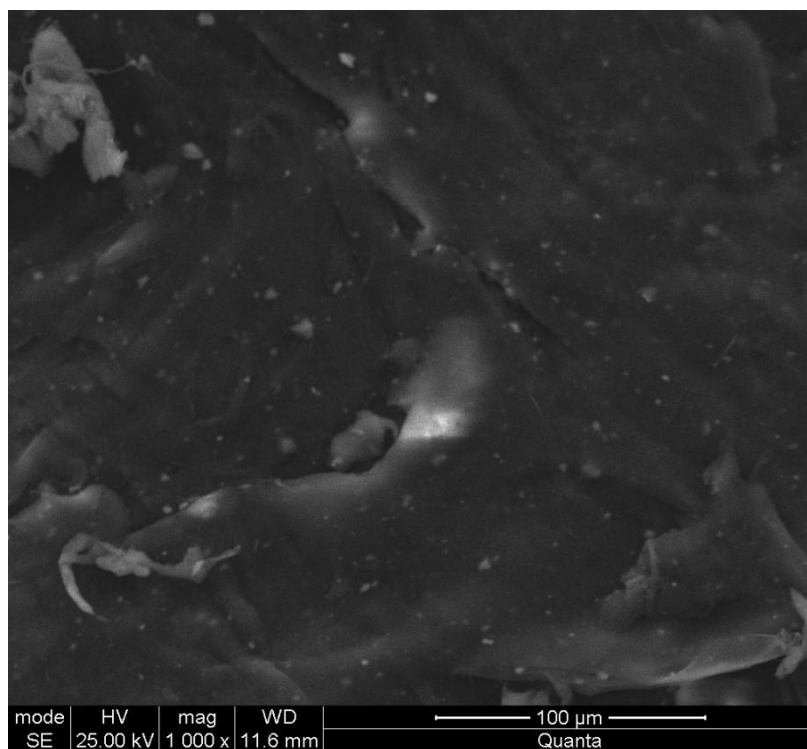


**Figura 36** – Curva termogravimétrica do PEBDrec não tratado e tratado com  $\text{KMnO}_4$

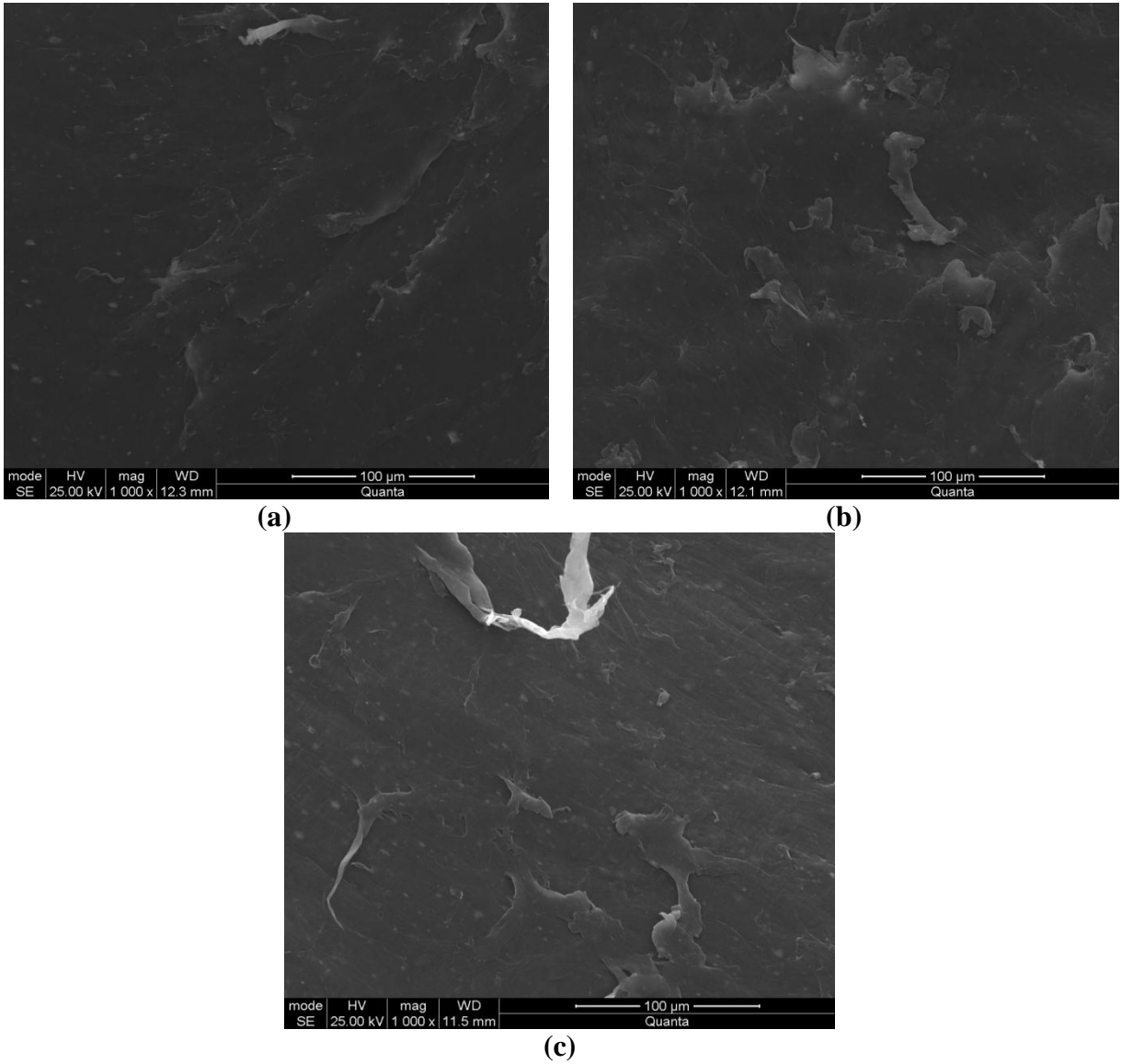
Para o PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ , a degradação térmica iniciou a partir da temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , seguindo o perfil do PEBDrec não tratado. No tempo de exposição de 10 minutos, não houve nenhum tipo de alteração na temperatura de degradação em relação ao PEBDrec não tratado, comprovando que o agente oxidante não foi capaz de degradar a cadeia polimérica nesse tempo, somente iniciando o processo de degradação dos aditivos presentes no PEBDrec. Para o mesmo tratamento, no tempo de exposição de 20 minutos houve um ligeiro aumento na temperatura de degradação do PEBDrec, quase insignificante ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ), o que pode nos levar a pensar no aumento da cristalinidade das cadeias poliméricas, como mostrado nos resultados de índice de fluidez e índice de carbonila. No tratamento no tempo de 30 minutos, ocorreu uma pequena redução na temperatura de degradação em relação ao PEBDrec não tratado, o que nos leva a concluir que o tratamento com o agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  não foi tão eficaz quanto o agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  para provocar alterações significativas na estrutura do PEBDrec.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

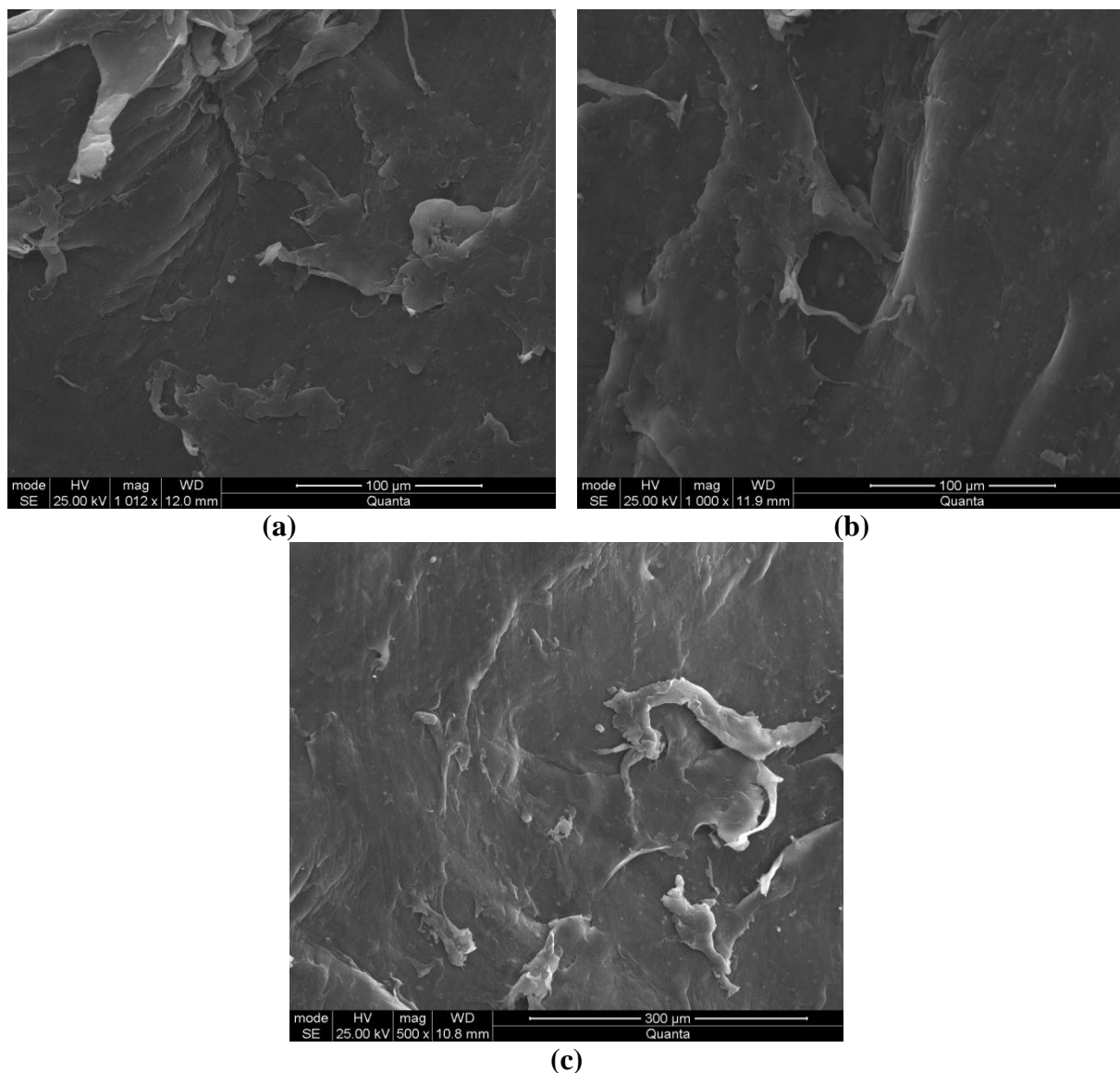
As Figuras 37 - 39 apresentam as micrografias do PEBDrec antes e após ser submetido ao tratamento com os agentes oxidantes, em diferentes tempos de exposição, com magnitude igual a 1000 (1000x). Na Figura 17, temos a micrografia do PEBDrec não tratado, pode-se observar, um grande número de partículas de diferentes diâmetros dispersas na matriz polimérica. Essas partículas provavelmente são aditivos adicionados durante o processamento do PEBD. Através dessas figuras é possível verificar as transformações ocorridas nessas partículas durante todo o tratamento químico do PEBDrec, principalmente as micrografias das Figuras 18 e 19, onde pode-se observar que as partículas de aditivo vão modificando o seu diâmetro à medida que o tempo de exposição do PEBDrec ao oxidante aumenta, o que comprova a degradação dos aditivos na presença dos agentes oxidantes em relação ao tempo.



**Figura 37** – Micrografias do PEBDrec antes de ser submetido ao tratamento com os agentes oxidantes, em diferentes tempos de exposição



**Figura 38** – Micrografias do PEBDrec submetido ao tratamento com o agente oxidante  $H_2O_2$ , em: a) 10 minutos de exposição; b) 20 minutos de exposição; c) 30 minutos de exposição.



**Figura 39** – Micrografias do PEBDrec submetido ao tratamento com o agente oxidante  $\text{KMnO}_4$ , em: a) 10 minutos de exposição; b) 20 minutos de exposição; c) 30 minutos de exposição.

### 4.3 Caracterização dos resíduos incorporados como cargas na fabricação dos compósitos

#### 4.3.1 Caracterização da Carepa

##### 4.3.1.1 Massa específica real

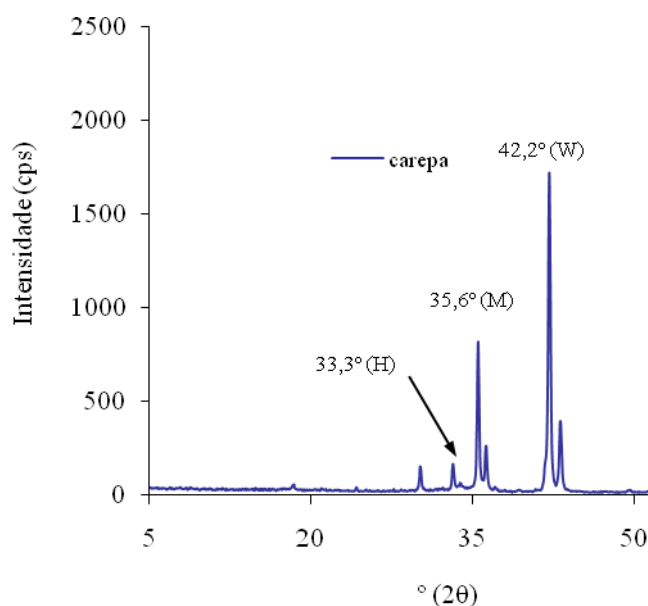
A massa específica real da carepa foi calculada a partir do método do picnômetro, utilizando um picnômetro de 25 mL, e como solvente, a água. O resultado para a massa específica real foi de  $5,44 \text{ g/cm}^3$  ( $5440 \text{ kg/m}^3$ ).

##### 4.3.1.2 Difração de raios X (DRX)

O difratograma da carepa (Figura 40) apresenta suas estruturas cristalinas mais características, identificadas pelos três tipos de óxidos presentes na amostra: hematita (H) –

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetita (M) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e wustita (W) –  $\text{FeO}$ , juntamente com ferro metálico, de acordo com a literatura (BUZIN, 2009), apesar da carepa apresentar na sua composição química outros tipos de metais, porém em quantidades menores.

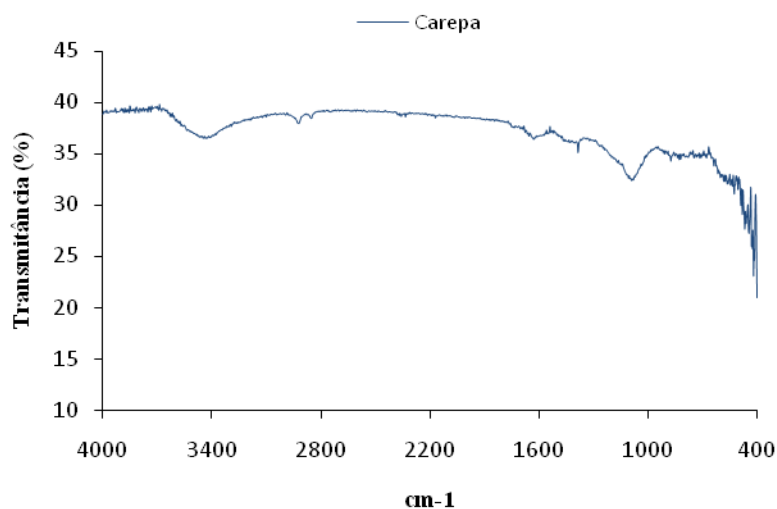
Usando-se a Equação 2, seguindo a Lei de Braag (CANAVEROLO, 2003), para calcular a distância interplanar dos picos mais característicos da carepa, temos para o pico referente a estrutura cristalina da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $33,3^\circ$  ( $2\theta$ ), a distância interplanar é igual a  $2,69 \text{ \AA}$ . Para o pico referente a estrutura cristalina de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )  $35,6^\circ$  ( $2\theta$ ), a distância interplanar é igual a  $2,52 \text{ \AA}$  e para o pico referente a estrutura cristalina da wustita ( $\text{FeO}$ )  $42,2^\circ$  ( $2\theta$ ), a distância interplanar é igual a  $2,14 \text{ \AA}$ . Esses valores estão de acordo com a literatura (BUZIN, 2009). Na carepa de estudo houve predominância da wustita sobre os demais óxidos de Ferro, resultados semelhante foram encontrados por Cunha (2006) e Buzin (2009).



**Figura 40-** Difratograma de raios X da carepa.

#### 4.3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

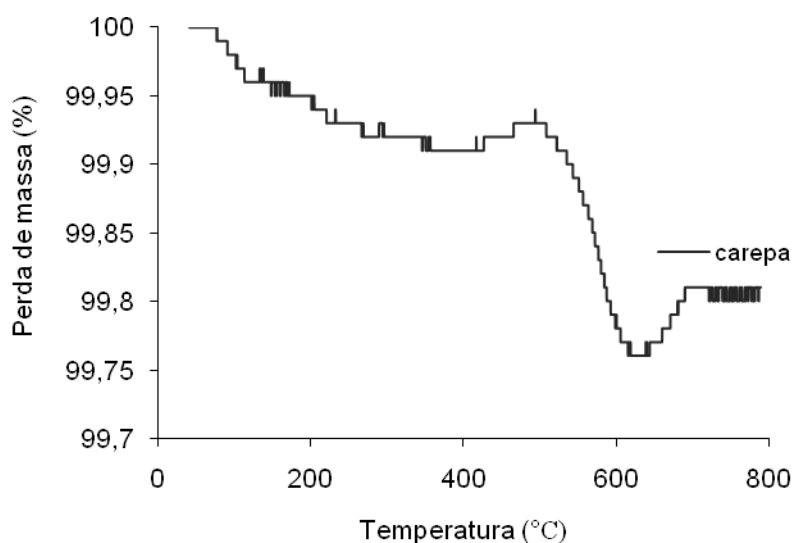
O espectro na região do infravermelho da carepa está apresentado na Figura 41. É possível observar por este espectro a existência de uma banda larga entre  $3200$  e  $3600 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a grupamentos hidroxilas (BARBOSA, 2007). Em torno  $2700$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda pouco acentuada que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e CH de alcanos e de grupos alquilas. Martins (2006) atribuiu essas bandas à matéria orgânica presente no resíduo de carepa. A banda em torno de  $900$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações de Si-O, devido à presença de sílica. As bandas entre  $400$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às diversas formas de óxidos presentes na carepa. A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sintética apresenta três principais bandas de absorção,  $562$ ,  $480$  e  $352 \text{ cm}^{-1}$ . Na maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), as principais bandas de absorção ocorrem em  $692$ ,  $636$ ,  $562$ ,  $476$  e  $445 \text{ cm}^{-1}$  (MARTINS, 2006; BARBOSA, 2007).



**Figura 41-** Espectros na região do infravermelho da Carepa.

#### 4.3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

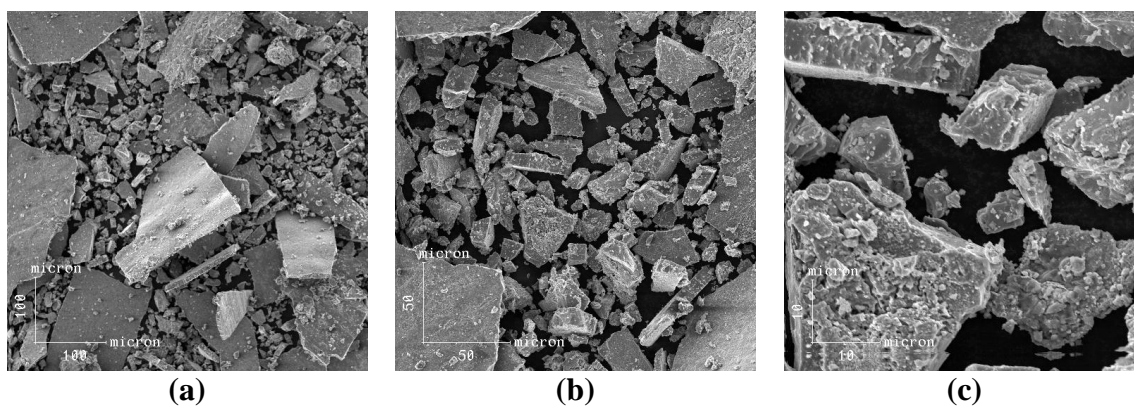
A Figura 42 mostra o comportamento da curva termogravimétrica da carepa. Observa-se que a escala de perda de massa da carepa é bastante limitada, apresentando dois patamares de degradação térmica, entre 20 - 500°C, com 0,10% de perda de massa, e entre 500 - 600°C, com 0,20% de perda de massa. Essa perda de massa quase imperceptível mostra a alta estabilidade térmica do material metálico. Essa perda de massa pode ser atribuída aos processos anteriores de degradação, durante a formação da carepa. Entre a temperatura de 600 e 700°C há um ganho de massa. Esse comportamento foi observado por Fay (2006), em outras temperaturas e foi atribuído a uma consequência da degradação da carepa e reorganização da estrutura morfológica da magnetita que compõe a carepa (FAY, 2006).



**Figura 42-** Curva Termogravimétrica da carepa.

#### 4.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 43 mostra as micrografias da carepa obtidas por Fay (2006). De acordo com a referência, os grãos da carepa apresentam uma irregularidade no tamanho das partículas havendo um predomínio de grãos em forma de placas. Os grãos menores se aglomeram devido ao magnetismo e ao teor de umidade (FAY, 2006).



**Figura 43-** Micrografias de partículas de Carepa em diferentes resoluções: (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x (FAY, 2006).

#### 4.3.2 Caracterização do Catalisador de equilíbrio (E-Cat)

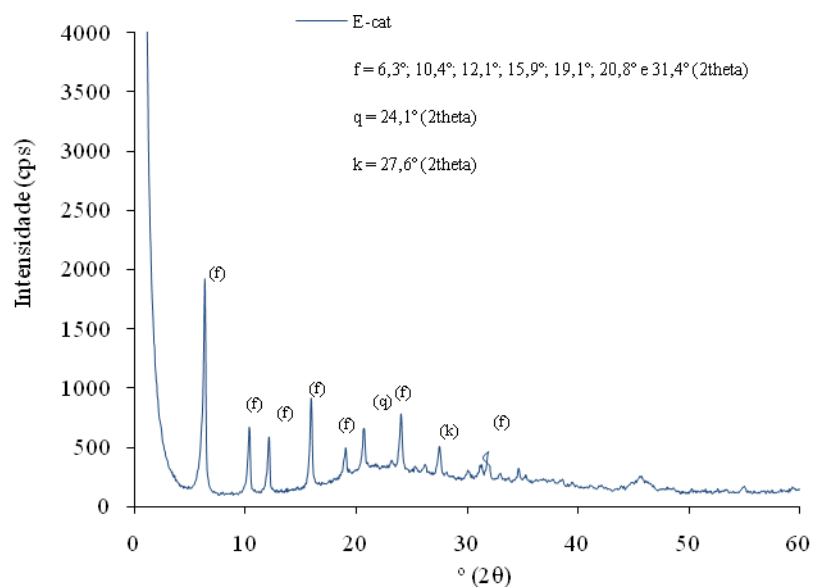
##### 4.3.2.1 Massa específica real

A massa específica real do E-cat, foi calculada a partir do método do picnômetro, utilizando um picnômetro de 25 mL, e como solvente, a água. O resultado para a massa específica real foi de  $2,45 \text{ g/cm}^3$  ( $2450 \text{ kg/m}^3$ ).

##### 4.3.2.2 Difração de raios X (DRX)

O difratograma da estrutura cristalina do E-cat (Figura 44) apresenta picos característicos da zeólita presente no catalisador de equilíbrio (E-cat) (CHEN *et al.*, 2004; STACHIW, 2008). A estrutura cristalina predominante é a da zeólita faujazita, representada pelos picos (f), porém o E-cat também apresenta pequenas quantidades de quartzo (q) e de kaolinita (k), representadas pelos picos do difratograma. A distância interplanar do pico de menor ângulo da zeólita faujazita foi calculada usando a Lei de Braag, tendo como resultado  $d = 4,93 \text{ \AA}$ , para  $(2\theta)$  igual a  $6,3^\circ$ .

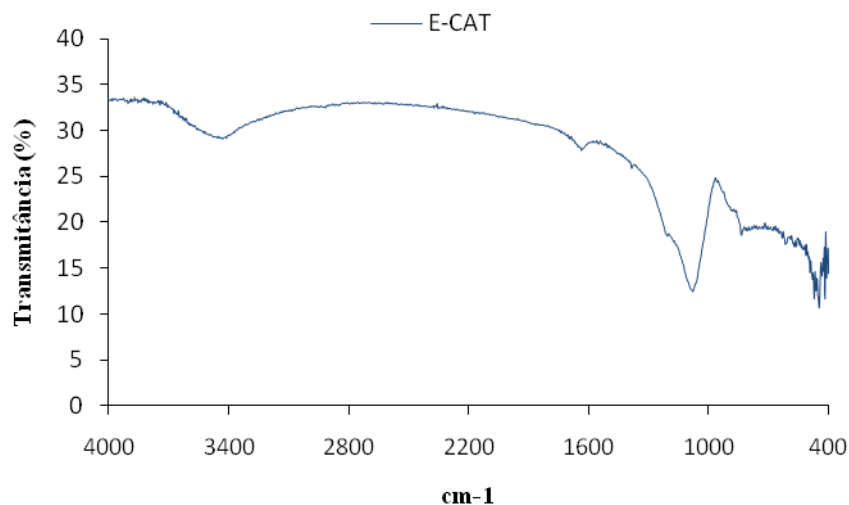




**Figura 44-** Difratoograma de raios X do E-Cat

#### 4.3.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

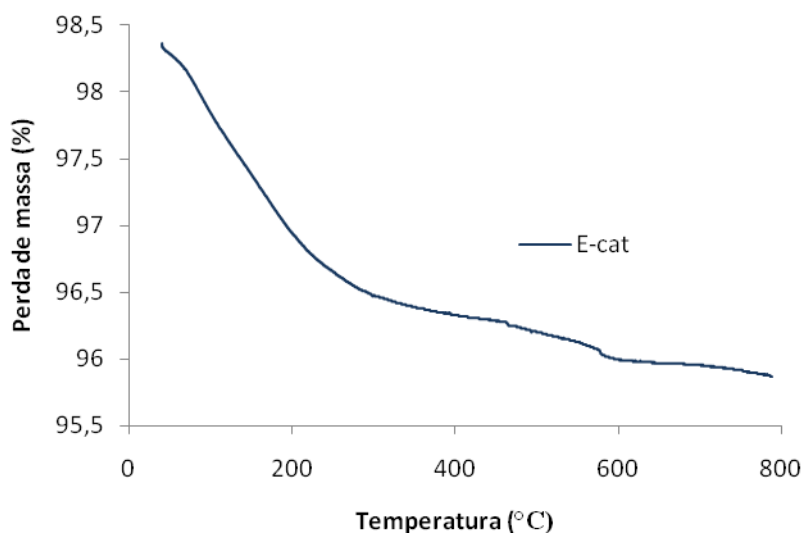
A Figura 45 apresenta o espectro na região do infravermelho do E-Cat. Os picos encontrados entre 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a bandas de hidroxilas, possivelmente relacionada à umidade da amostra. É possível observar uma pequena banda na região entre 1600 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  que, segundo Barbosa (2007), é atribuída às ligações C=C. Essas bandas podem estar relacionadas a coque (quebra de ligações de hidrocarbonetos) presentes na superfície do catalisador desativado. As bandas nas regiões entre 1000 e 1100 são atribuídas ao estiramento das ligações Si-O (Silício-Oxigênio), dos argilominerais, confirmados com um dublete próximo a 800  $\text{cm}^{-1}$  (800 e 802  $\text{cm}^{-1}$ ), atribuído à deformação OH da ligação Si-OH (Silício-Hidroxila) (SILVERSTEIN *et al.*, 1994; HABERHAUER *et al.*, 1998; DAVIDOVITS, 1984, citados por Stachiw (2008) ).



**Figura 45-** Espectros na região do infravermelho do E-Cat.

#### 4.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

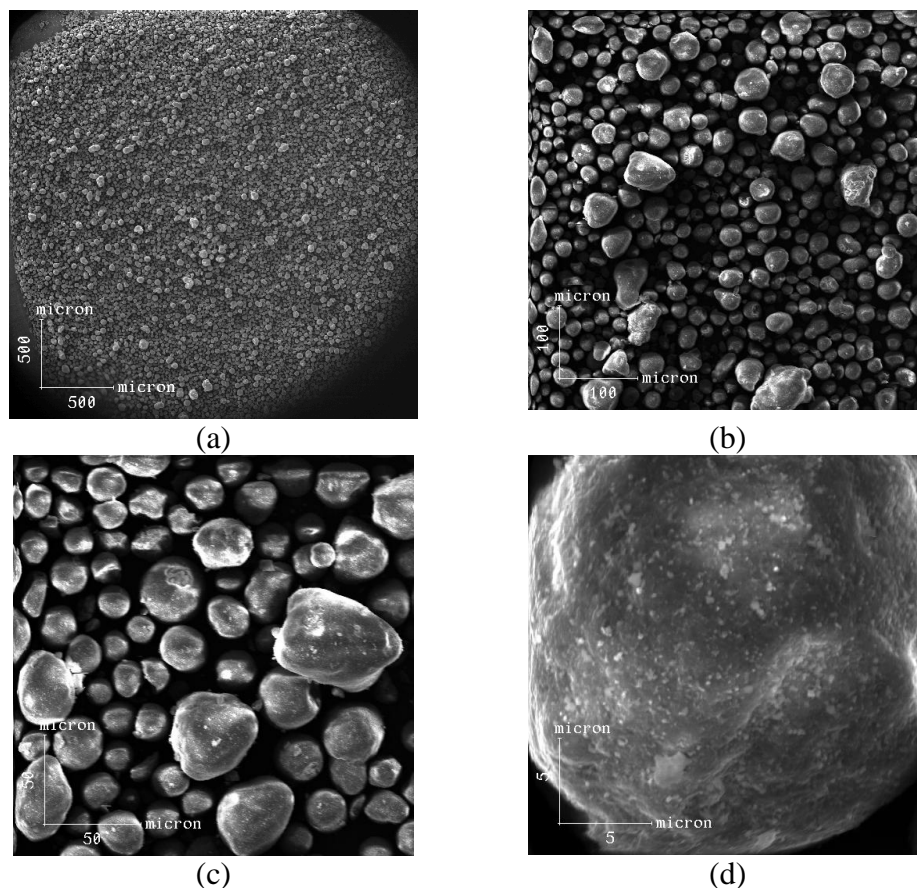
Os resultados de TGA apresentados na Figura 46 para o E-Cat, mostram que esse catalisador possui baixa estabilidade térmica, mesmo apresentando uma perda de massa de somente 3,5%, durante todo processo de análise de degradação térmica. No entanto, essa variação de massa inicia em uma temperatura bastante baixa ( $\pm 40^{\circ}\text{C}$ ). Esse comportamento pode ser atribuído a variação da estrutura cristalina do material zeolítico, devido à degradação térmica sofrida por esse material, durante sucessivos processos de craqueamento catalítico (FAY, 2006).



**Figura 46-** Curva termogravimétrica do E-Cat.

#### 4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 47 temos as micrografias do E-Cat apresentada por Fay (2006) que descreve a morfologia das partículas de E-Cat como sendo de forma esférica, bem definida, de diferentes tamanhos. O mesmo foi observado por Chen e colaboradores (2004) e Stachiw (2008).



**Figura 47-** Micrografias de partículas de E-Cat em diferentes resoluções: (a) 35x; (b) 200x; (c) 500x; (d) 5000x (FAY, 2006).

#### 4.4 Caracterização dos Materiais Compósitos

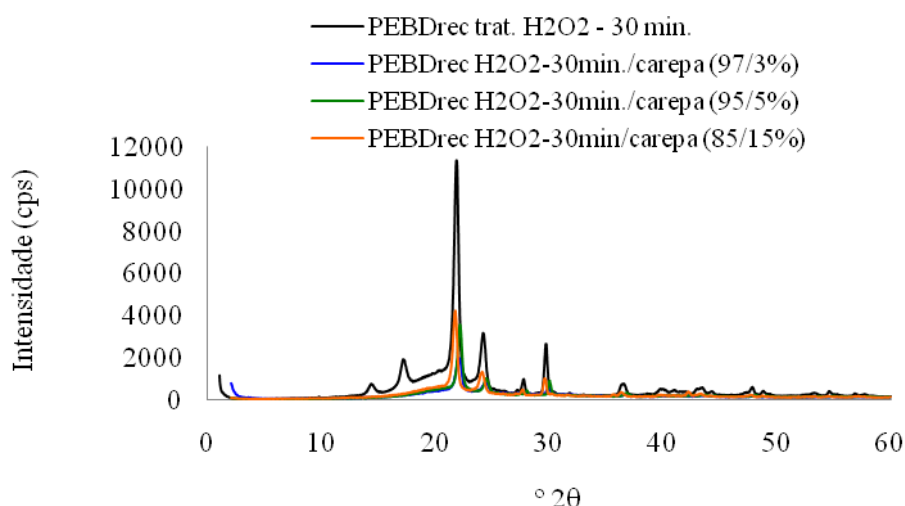
Após a análise dos resultados de índice de carbonila (FTIR), índice de cristalinidade (DRX) e índice de fluidez (MFI) do PEBDrec tratado com os agentes oxidantes, em diferentes tempos de exposição, escolheu-se produzir os compósitos de PEBDrec tratado/carepa ou PEBDrec tratado/E-cat, com o polietileno modificado nas condições de 60° C e 30 minutos de exposição aos agentes oxidantes. Essa escolha baseou-se na maior probabilidade de que em menores valores de cristalinidade e maiores valores de índice de carbonila e de fluidez o processamento dos materiais compósitos ocorreria em condições mais satisfatórias. Em outras palavras, foram considerados os valores de IC, Xc e MFI do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  durante 30 minutos, onde foi obtido um polímero menos cristalino e com maiores índices de fluidez, de carbonila e vinila, subentendendo que houve uma maior oxidação das cadeias poliméricas, nesse tempo de exposição, conferindo ao polímero uma maior reatividade e compatibilidade para o processamento e desenvolvimento dos compósitos. Para o PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o tempo de trinta minutos proporcionou as modificações esperadas na cadeia que não foram observadas em tempos menores de exposição.

Todos os materiais compósitos foram caracterizados à partir das técnicas de, DRX, FTIR, densidade e MEV. Também foram analisadas suas propriedades quanto à degradação térmica, absorção de água e resistência ao impacto.

#### 4.4.1 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

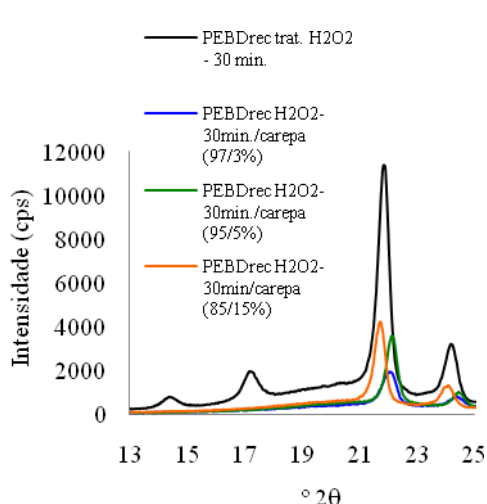
##### 4.4.1.1. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carepa (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa)

As Figuras 48 - 50 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa), em diferentes composições.

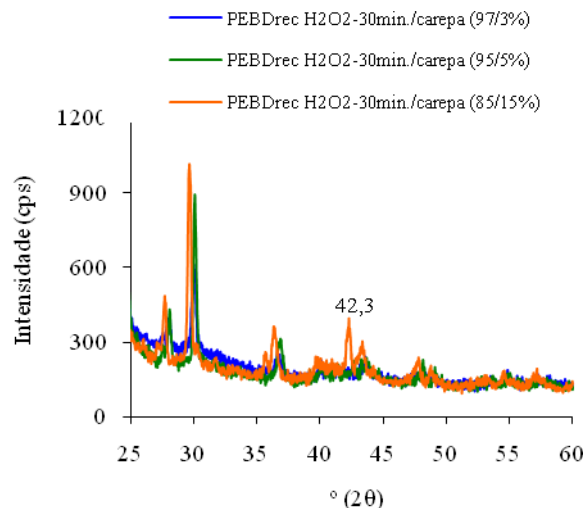


**Figura 48** – Difratogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, nas diferentes composições

Pode ser observado pela Figura 48, que os difratogramas dos materiais compósitos (97/3, 95/5 e 85/15%) apresentaram picos de difração menos intensos em relação ao PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo período de 30 minutos, porém diminuíram consideravelmente o halo amorfo apresentado no difratograma do polímero. Esses resultados podem ser atribuídos à interação das moléculas de óxidos de ferro com as cadeias de polietileno de baixa densidade, interferindo no empacotamento das cadeias poliméricas. Essa interferência também acarreta no desaparecimento dos picos do PEBDrec referentes à estrutura monoclinica, em torno de 14,5° e 17,3° (2θ) (JOO, *et al.*, 2000).



**Figura 49** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)

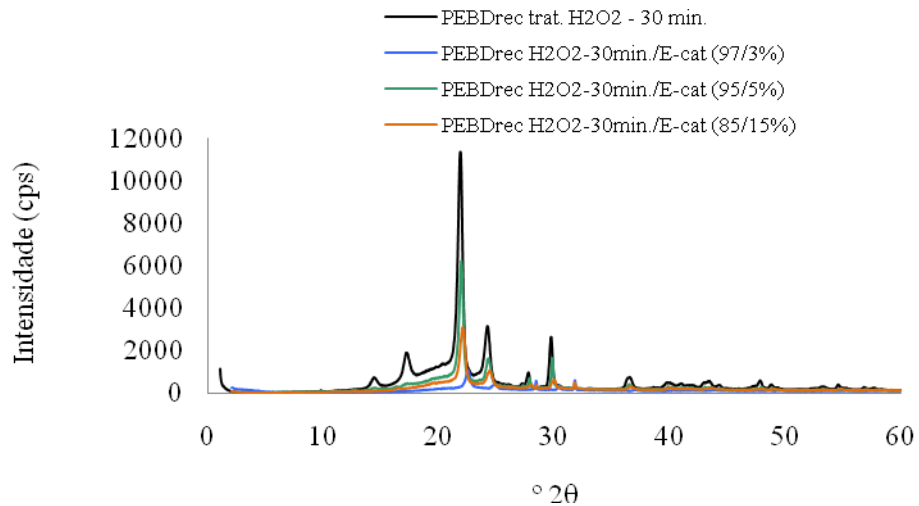


**Figura 50** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, nas diferentes composições, na região entre 25-60° (2θ)

Pela Figura 49 pode-se visualizar mais detalhadamente que além da diminuição da intensidade dos picos de difração, os compósitos de composição 97/3 e 95/5%, em massa de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e carepa apresentaram os picos referentes a estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno com um deslocamento para ângulos maiores. Esse deslocamento pode ter sido causado pela interação entre as cadeias poliméricas e as partículas metálicas, alterando bastante a estrutura cristalina do polímero, inclusive a sua fase amorfa. O detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (Figura 50) quando comparados ao difratograma da carepa (Figura 40) mostra que somente o compósito de maior proporção de carepa (85/15%) apresentou em seu difratograma o pico referente à wustita (42,3°), da carepa, sobreposto aos picos do polietileno, confirmando a interação entre esses materiais, porém a baixa intensidade desse pico pode ser atribuída à pequena quantidade do material metálico presente no compósito.

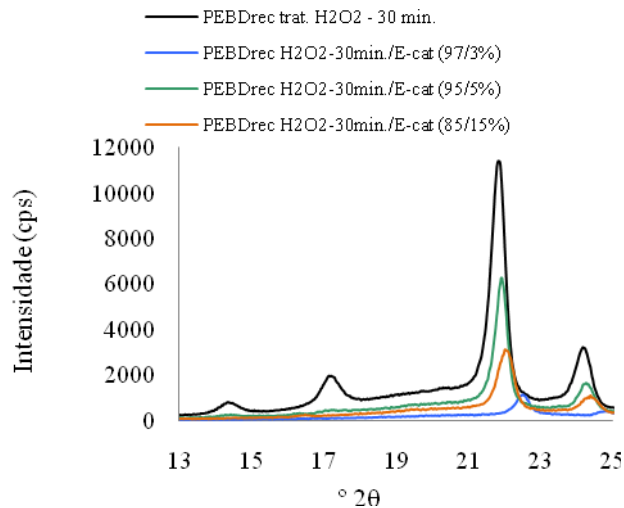
#### 4.4.1.2. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat)

As Figuras 51 - 53 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat), em diferentes composições.

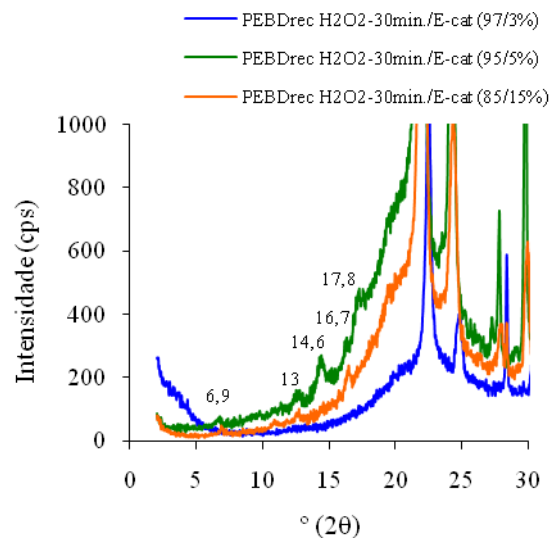


**Figura 51** – Difratogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nas diferentes composições

A Figura 51 mostra que os difratogramas desses materiais compósitos (97/3, 95/5 e 85/15%) também apresentaram os picos de difração bem menos intensos do que o PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo período de 30 minutos, e também diminuíram consideravelmente o halo amorfo apresentado no difratograma do polímero, porém o compósito de composição (95/5%) apresenta o pico referente à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno à 22° (2θ) ligeiramente deslocado em relação ao PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que apresenta esse pico a 21,88° (2θ) e mais intenso do que os picos apresentados pelos outros dois compósitos. Por esses resultados pode ser concluído que está ocorrendo interação entre as partículas de E-cat, formadas principalmente de óxidos de silício e alumínio e as cadeias de polietileno tratado, e conseqüentemente essa interação está interferindo no empacotamento das cadeias poliméricas e deslocando os picos para maiores ângulos e diminuindo as suas intensidades, porém há um limite na composição do compósito PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, onde as partículas de E-cat podem estar auxiliando na estrutura do polietileno. As Figuras 52 e 53 apresentam detalhamentos dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nas diferentes composições.



**Figura 52** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)



**Figura 53** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° (2θ)

Pode ser visto na Figura 52 que a composição 95/5% do material compósito de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat além de intensificar o pico relacionado a estrutura ortorrômbica formadas pelas cadeias poliméricas, apresenta um esboço de formação do pico relacionado a estrutura monoclinica dessas cadeias. Esse resultado além de estar ligado à interação formada entre as partículas de E-cat e as cadeias de polietileno tratadas, pode estar relacionado à composição da mistura, que provavelmente apresenta uma boa dispersão e contribui para a melhor organização das cadeias.

A Figura 53 mostra o detalhamento desses mesmos difratogramas na região de 0-30° e em menor intensidade. Como podemos observar os difratogramas apresentam os picos relacionados à estrutura da zeólita faujazita sobrepostos aos picos do polietileno tratado, para as composições 95/5% e 85/15%, porém a composição 95/5% intensifica ligeiramente esses picos. Também pode ser observado que à medida que aumenta a proporção de E-cat nos compósitos há um aumento do halo amorfo e um deslocamento do pico relacionado à estrutura do polietileno tratado, para ângulos menores, podendo demonstrar uma possível intercalação de algumas cadeias do polímero na estrutura cristalina do material zeolítico.

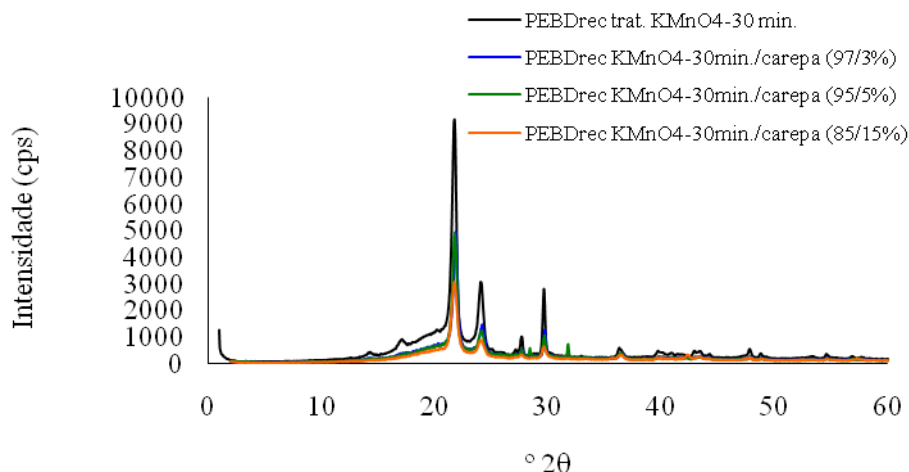
#### 4.4.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub> (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>)

##### 4.4.2.1 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/carepa (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/carepa)

As Figuras 54 - 56 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/carepa), em diferentes composições.

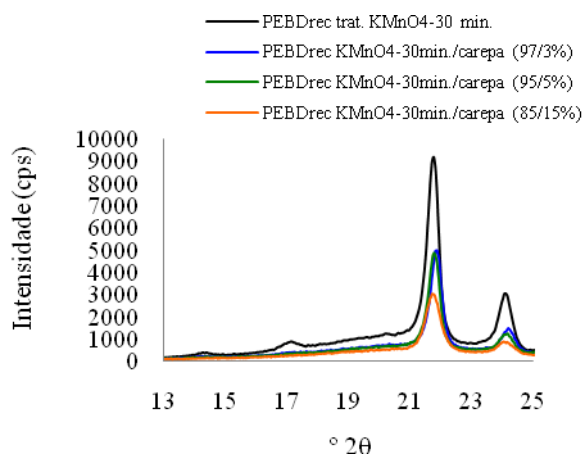
Como já mencionado nos resultados das análises dos difratogramas dos materiais compósitos contendo polietileno tratado com peróxido, os difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/carepa (Figura 54) também apresentaram os picos de difração menos intensos do que o PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>, pelo período de 30 minutos,

além disso os difratogramas desses materiais compósitos também mostraram a diminuição do halo amorfo apresentado no difratograma do polímero, confirmando a ocorrência de interação entre as partículas de carepa e as cadeias de polietileno tratado.

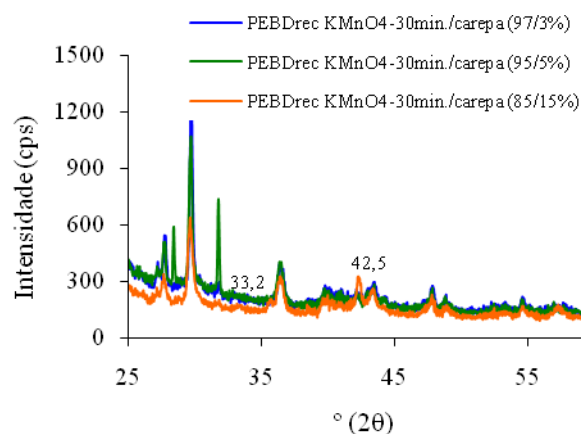


**Figura 54** – Difratogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, nas diferentes composições

Esta figura também mostra que os materiais compósitos de composição 97/3 e 95/5% apresentaram o pico referente à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno em  $21,88^\circ$  e  $21,82^\circ$  ( $2\theta$ ), respectivamente, mais intensos do que o pico mostrado pelo compósito de composição 85/15%. Esse resultado confirma o limite da proporção de material metálico na composição do compósito que possa auxiliar nas propriedades do material polimérico. As Figuras 55 e 56 apresentam detalhamentos dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, nas diferentes composições.



**Figura 55** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, nas diferentes composições, na região entre  $13$ - $25^\circ$  ( $2\theta$ )



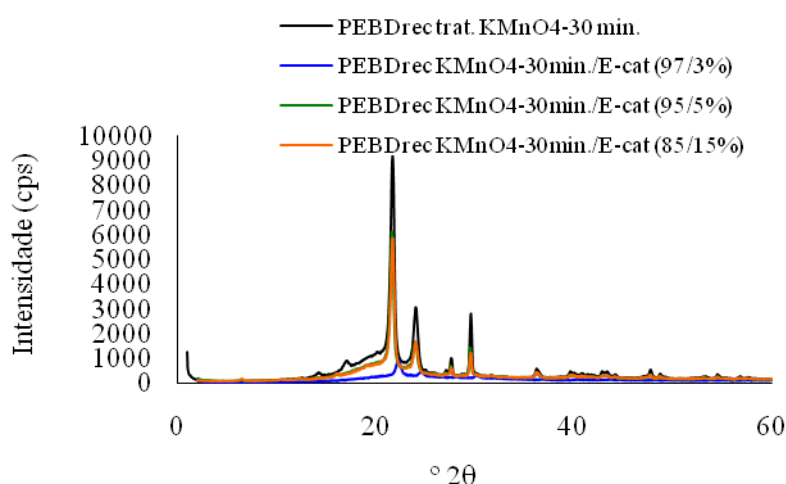
**Figura 56** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, nas diferentes composições, na região entre  $25$ - $60^\circ$  ( $2\theta$ )



A Figura 55 mostra no detalhamento a diminuição do halo amorfo nos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, nas diferentes composições, como já mencionado. Na Figura 56 pode ser observado que o pico relacionado a estrutura cristalina da wustita ( $42,5^\circ$  ( $2\theta$ )) foi identificado no compósito de composição 85/15% e que o pico referente a hematita ( $33,2^\circ$  ( $2\theta$ )) foi identificado para o material compósito de composição 97/3%, ambos em intensidades bem baixas. Esses resultados confirmam a interação ocorrida entre os materiais, mesmo em baixas proporções.

#### 4.4.2.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /E-cat (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat)

As Figuras 57-59 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat), em diferentes composições.

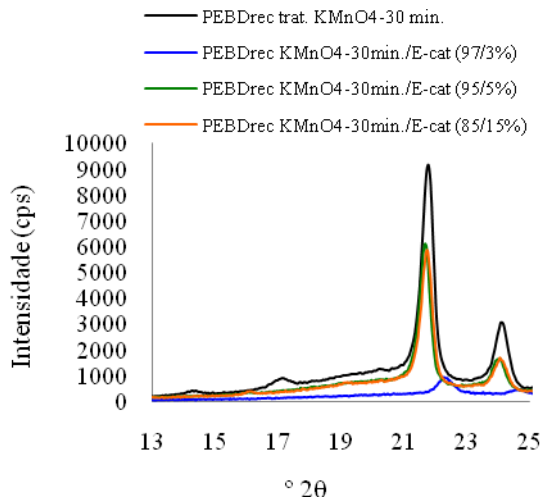


**Figura 57** – Difratogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, nas diferentes composições

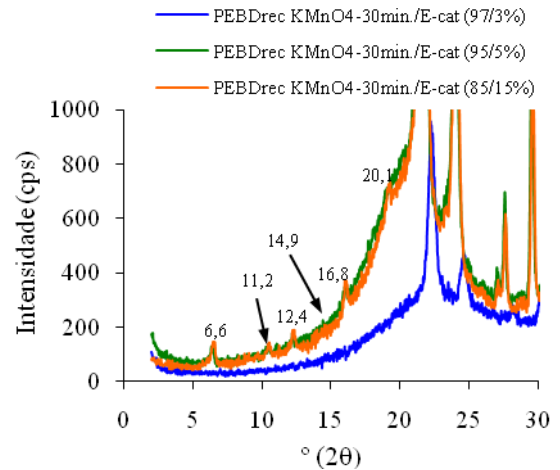
Como pode ser visto na Figura 57 os materiais compósitos também apresentaram os picos de difração menos intensos do que o PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ , pelo período de 30 minutos, além disso os difratogramas desses materiais compósitos também mostraram a diminuição do halo amorfo apresentado no difratograma do polímero, confirmando a ocorrência de interação entre as partículas de E-cat e as cadeias de polietileno tratado, porém essa diminuição do halo amorfo para os compósitos de composição 95/5 e 85/15% não foi tão intensa. O compósito de composição 97/3% apresentou uma diminuição bastante significativa dos picos de difração do polietileno tratado, e essa modificação bastante intensa pode ser atribuída a possível ocorrência de intercalação das cadeias de polietileno na estrutura do material zeolítico, desorganizando as cadeias poliméricas. As Figuras 58 e 59 apresentam detalhamentos dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, nas diferentes composições.

Pode ser visto na Figura 58 o detalhamento da redução intensa do pico relacionado a estrutura ortorrômbica formado pelas cadeias poliméricas, para o compósito de composição 97/3% (PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat). Esse resultado além de estar ligado à interação formada entre as partículas de E-cat e as cadeias de polietileno tratadas, pode estar relacionado à composição da mistura, que provavelmente apresenta uma boa dispersão e contribui para modificação da estrutura das cadeias poliméricas.

A Figura 59 mostra o detalhamento desses mesmos difratogramas na região de 0-30° e em menor intensidade. Como pode ser observado, os difratogramas apresentaram os picos relacionados à estrutura da zeólita faujazita sobrepostos aos picos do polietileno tratado, para as composições 95/5% e 85/15%, atribuindo esse resultado a proporção do aluminossilicato no material compósito.



**Figura 58** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)

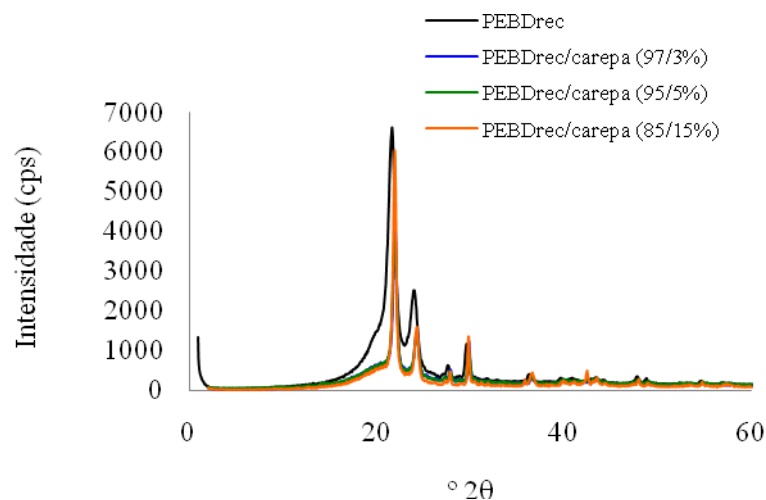


**Figura 59** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° (2θ)

#### 4.4.3 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec

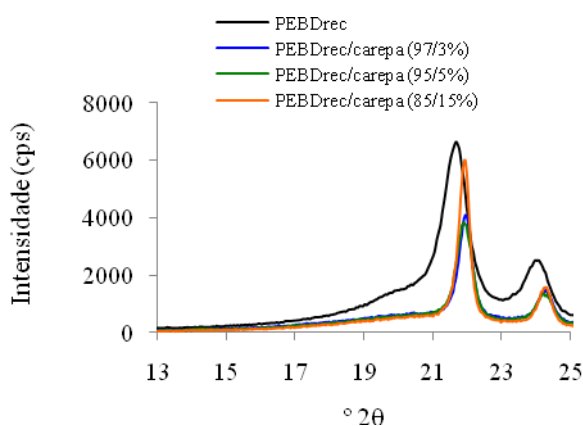
##### 4.4.3.1. Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa

As Figuras 60 - 62 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec/carepa), em diferentes composições.

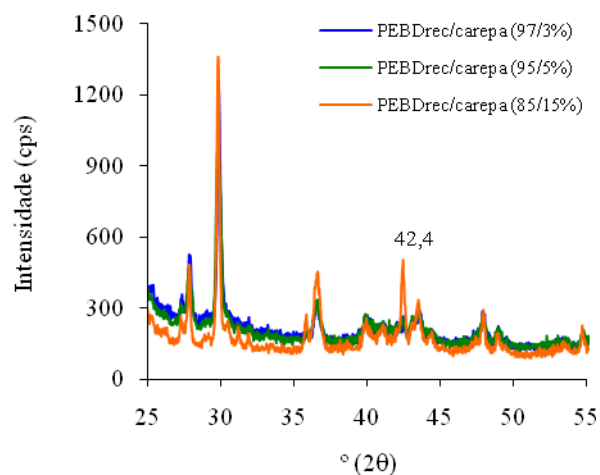


**Figura 60** – Difratogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições

Os difratogramas dos materiais compósitos obtidos com o PEBDrec sem tratamento químico (Figura 60) apresentaram os picos quase tão intensos quanto ao do PEBDrec puro, e além disso diminuiu o halo amorfo, a medida que a proporção de carepa aumentou, na mistura. Esse resultado pode estar ligado à indução da estrutura cristalina da carepa no aumento da organização das cadeias poliméricas. As Figuras 61 e 62 apresentam detalhamentos dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições.



**Figura 61** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições, na região entre 13-25° (2θ)

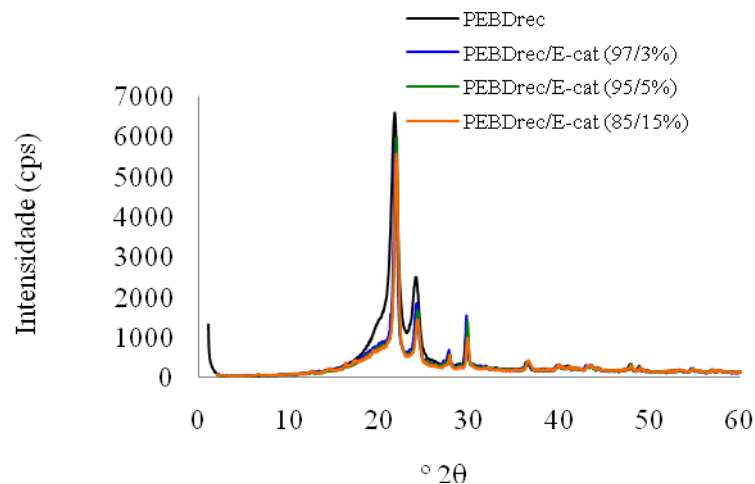


**Figura 62** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/carepa, nas diferentes composições, na região entre 25-60° (2θ)

Pode ser confirmado pelo detalhamento dos difratogramas de PEBDrec/carepa (Figura 61) que os picos referentes à estrutura cristalina das cadeias de polietileno, nos compósitos, se intensificam e se afinam à medida que aumenta a proporção de carepa na mistura, levando-se a concluir que à estrutura cristalina da carepa induz as cadeias de polímero à maior organização. Pela Figura 62 pode ser identificada a presença da estrutura cristalina da wustita no compósito de maior proporção de carepa.

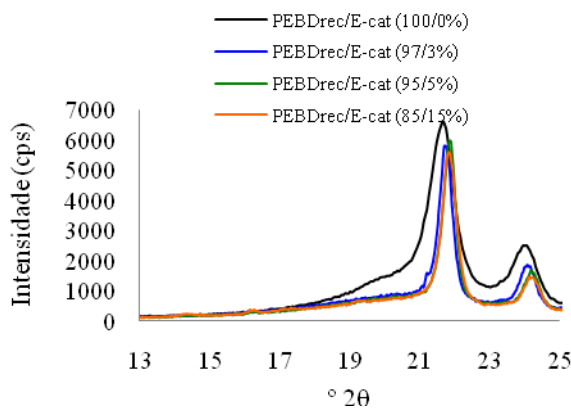
#### 4.4.3.2 Difração de Raios-X (DRX) dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat

As Figuras 63 - 65 apresentam os difratogramas e o detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos (PEBDrec/E-cat), em diferentes composições. Conforme mostrado nos difratogramas dos materiais compósitos PEBDrec/carepa (Figura 60), os materiais compósitos de PEBDrec/E-cat (Figura 63) também apresentaram os picos quase tão intensos quanto ao do PEBDrec puro, além de diminuir o halo amorfo, porém para todas as composições apresentadas. Esse resultado também pode estar ligado a indução à cristalinidade das cadeias poliméricas, pelas partículas de E-cat. A estrutura cristalina do E-cat induz ao aumento da organização das cadeias poliméricas.

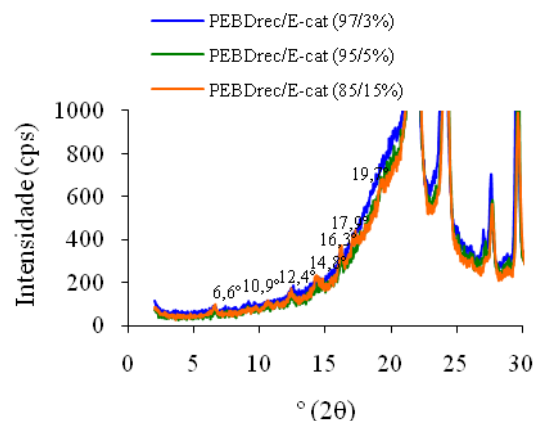


**Figura 63** – Difratomogramas, contendo os picos característicos de DRX, dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições

As Figuras 64 e 65 apresentam detalhamentos dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições.



**Figura 64** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 13-25° ( $2\theta$ )



**Figura 65** – Detalhamento dos difratogramas dos materiais compósitos de PEBDrec/E-cat, nas diferentes composições, na região entre 0-30° ( $2\theta$ )

Pode ser confirmado pelo detalhamento dos difratogramas de PEBDrec/E-cat (Figura 64) que os picos referentes à estrutura cristalina das cadeias de polietileno, nos compósitos, se intensificam e se afinam à medida que aumenta a proporção de E-cat na mistura, levando –se a concluir que à estrutura cristalina da zeólita induz as cadeias de polímero à maior organização

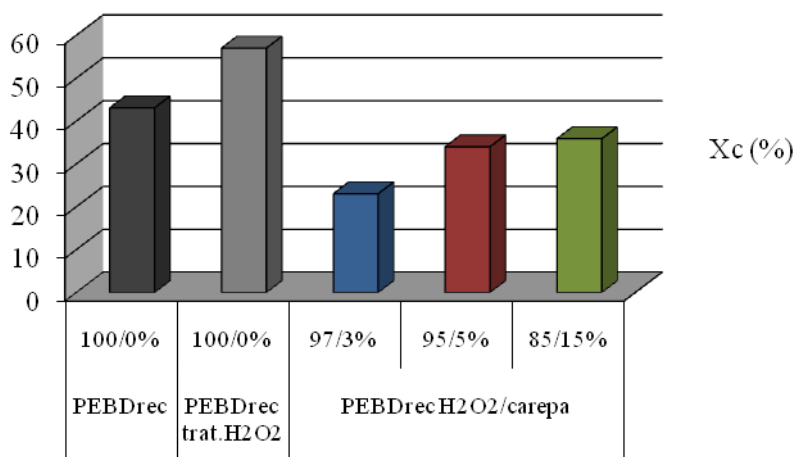
A Figura 65 mostra o detalhamento desses mesmos difratogramas na região de 0-30° e em menor intensidade. Pode ser observado que os difratogramas apresentaram os picos relacionados à estrutura da zeólita faujazita mais intensos, à medida que aumenta a proporção

da zeólita na mistura, indicando que essas composições são as indicadas para auxiliar na estrutura cristalina do material compósito.

#### 4.4.4 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos calculado a partir de DRX

##### 4.4.4.1 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa calculado a partir de DRX

Os índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 66). Pode-se observar que a cristalinidade do polímero diminui efetivamente com a adição da carga, porém, na medida em que a proporção da carga incorporada aumenta, nota-se o aumento da cristalinidade. Esses resultados indicam que a adição da carepa ao polímero, em pequenas proporções interfere na morfologia do PEBDrec, tornando-o mais amorfo e com isso mais flexível. Porém o aumento da proporção de carepa aumenta o índice de cristalinidade do polímero, provavelmente agindo como agente nucleante.

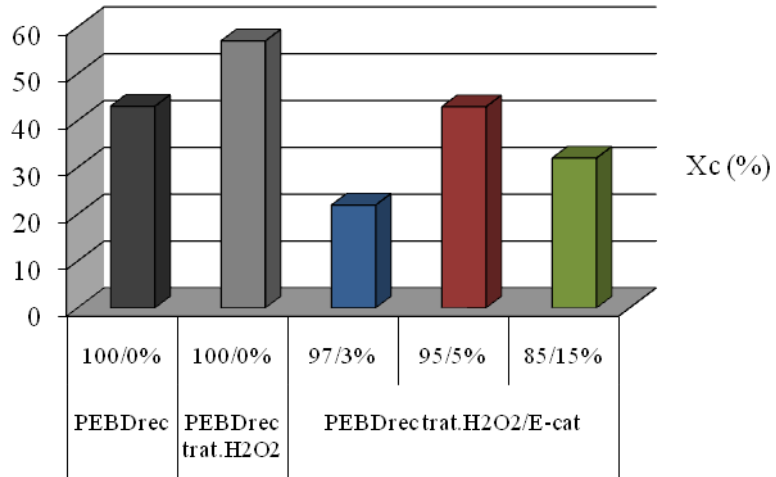


**Figura 66** – Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec não tratado e tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e dos compósitos de PEBDrec trat. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0.

##### 4.4.4.2 Índice de cristalinidade (Xc) dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat calculado a partir de DRX

Os índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 67). Observa-se que a adição do E-cat diminui significativamente a cristalinidade do polímero indicando que o E-cat tornou o polímero menos resistente exceto para a composição 95-5%, onde temos um ganho na cristalinidade, não chegando, porém, a alcançar a cristalinidade percebida no polímero PEBDrec tratado a 30 minutos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Também com o E-cat verificamos que o aumento da proporção, ocasionou um ligeiro aumento da cristalinidade do compósito, porém aumentando ainda mais a proporção de E-cat, o valor de cristalinidade volta a diminuir. Esse

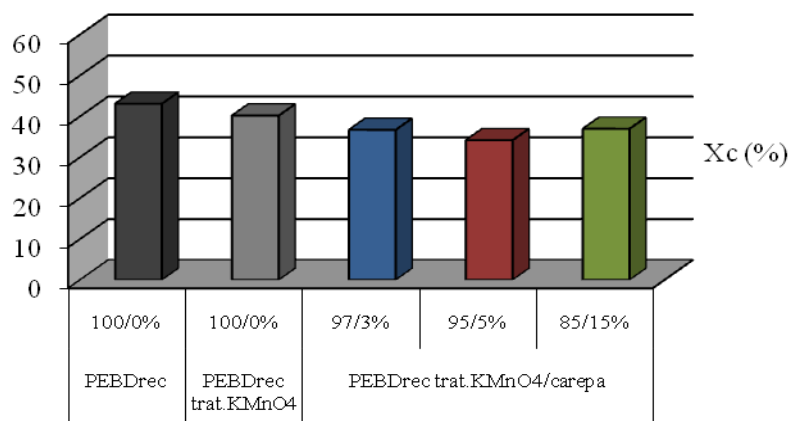
comportamento pode estar relacionado com a composição da mistura e com as dimensões das partículas de E-cat, que devem estar induzindo a segregação da carga.



**Figura 67** – Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec não tratado e tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e dos compostos de PEBDrec trat.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0

#### 4.4.4.3 Índice de cristalinidade (Xc) dos compostos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/carepa calculado a partir de DRX

Os índices de cristalinidade (Xc) do PEBDrec após tratamento com KMnO<sub>4</sub> e dos compostos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/ carepa foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 68).

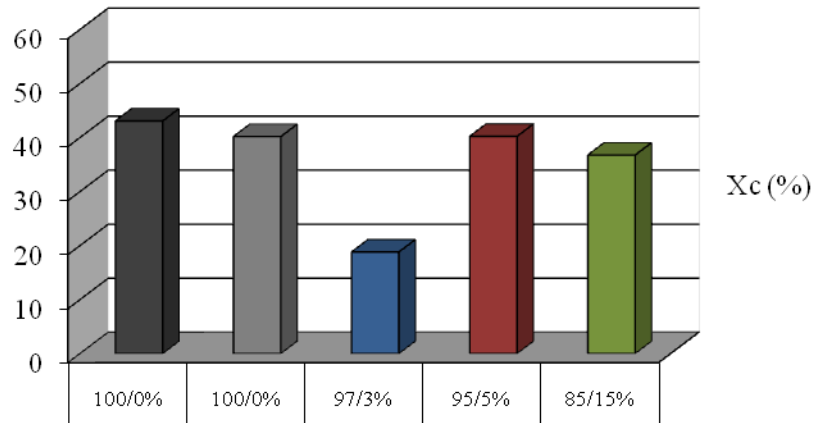


**Figura 68** – Gráfico dos Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec não tratado e tratado com  $KMnO_4$ , e dos compósitos de PEBDrec trat.  $KMnO_4$ /carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0

Para os compósitos obtidos com polietileno reciclado e tratado com permanganato, a cristalinidade sofreu uma ligeira diminuição, mostrando a menor influência das partículas de carepa na cristalinidade da matriz polimérica tratada, muito provavelmente devido a menor interação entre elas. A cristalinidade mostra uma tendência de aumento com a proporção de 15 % de carepa, indicando que é necessário maiores proporções para promover a maior resistência do polímero tratado com  $KMnO_4$ .

#### 4.4.4.4. Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos de PEBDrec tratado com $KMnO_4$ /E-cat calculado a partir de DRX

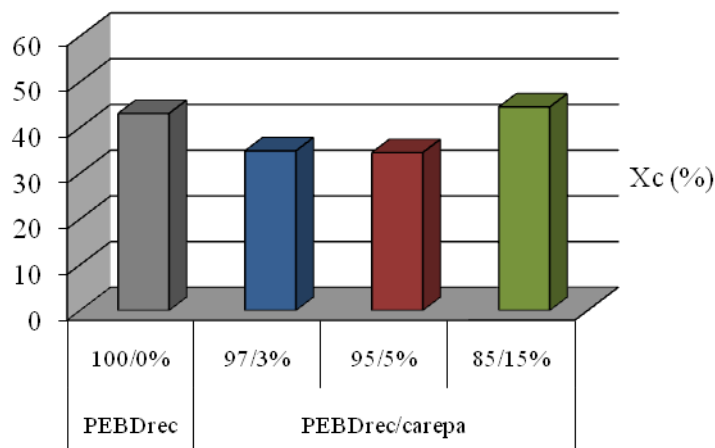
Os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec após tratamento com  $KMnO_4$  e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$ / E-cat foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 69). Observa-se por essa figura que a adição de maiores proporções de E-cat aumentou a cristalinidade do polímero, indicando que o E-cat está agindo como nucleante. Esse comportamento mostra que o agente oxidante  $KMnO_4$  auxiliou no aumento da compatibilidade entre o polímero e a carga de E-cat.



**Figura 69** – Gráfico dos Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec não tratado e tratado com  $KMnO_4$ , e dos compósitos de PEBDrec trat.  $KMnO_4$ /E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0

#### 4.4.4.5 Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa calculado a partir de DRX

Os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec não tratado e dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 70). Observa-se que a adição de 3% e 5% em peso de carepa diminui a cristalinidade do polímero. Aumentando a proporção de carepa para 15%, ocorre o aumento dessa cristalinidade. Esses resultados levam a crer que exista um limite de proporção de carepa para que o polímero apresente alterações de cristalinidade satisfatórias, devido a sua pouca interação com a matriz polimérica e que para maiores proporções podemos ter a carepa como agente nucleante para o polímero.

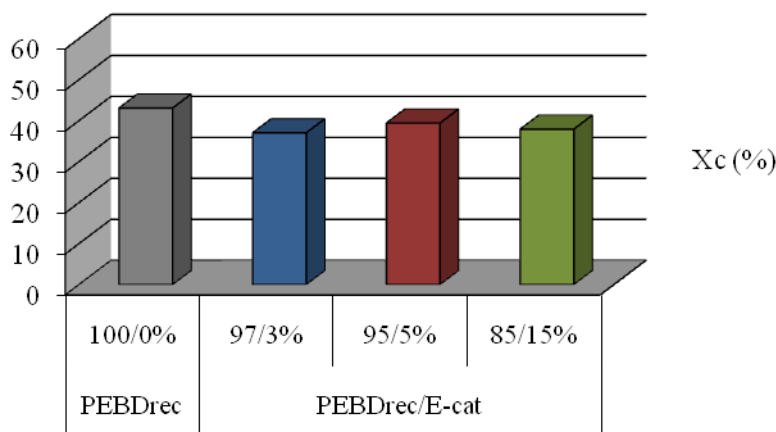


**Figura 70** – Gráfico dos Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/carepa, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0



#### 4.4.4.6 Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat calculado a partir de DRX

Os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec não tratado e dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat foram obtidos utilizando a Equação 3, a partir dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0 (Figura 71). Observa-se a incorporação do E-cat diminuiu ligeiramente a cristalinidade do polímero e que o aumento da proporção não alterou significativamente essa diminuição.



**Figura 71** – Gráfico dos Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/E-cat, obtido através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0

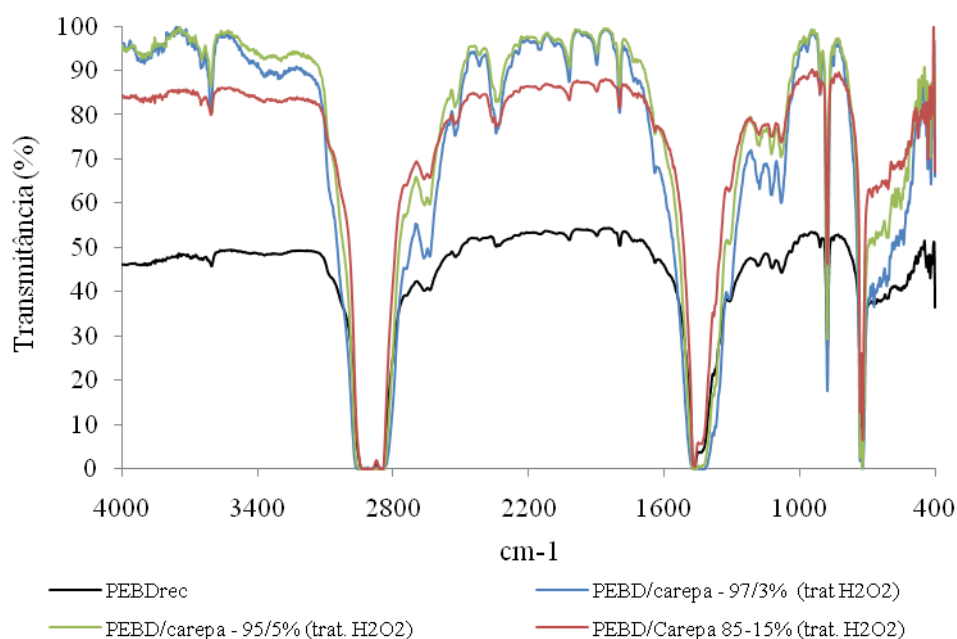
#### 4.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais compósitos

##### 4.4.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ /carepa (PEBDrec $H_2O_2$ /carepa)

A Figura 72 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e misturado à carepa, em diferentes composições. Além da presença das bandas características de PEBDrec em torno de 2926 e 2852  $cm^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre 1473-1464  $cm^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $CH_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e bandas entre 731-719  $cm^{-1}$ , atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $CH_2$ ) cristalino e amorfo, os espectros apresentaram entre 3620-3600  $cm^{-1}$  o surgimento de uma banda aguda relacionada aos grupos O-H livres presentes em alcoóis secundários e terciários (PAVIA *et. al.*, 2010; BARBOSA, 2007), além de uma banda larga de O-H participante de ligação hidrogênio entre 3200-3400  $cm^{-1}$ . Esses espectros também apresentaram bandas de grupos carbonila entre 1772-1718  $cm^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente; bandas entre 2000 – 1665  $cm^{-1}$ , sobrepostas as bandas de grupos carbonila, referentes a bandas de combinação e de harmônicas, referentes à substituição de anel aromático e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre 1687-1645  $cm^{-1}$ . Estas bandas foram atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado, a presença de resíduo de outros materiais poliméricos e a oxidação da superfície do material polimérico após o

tratamento químico (DUTRA *et al.*, 1995; CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010).

A adição de carepa proporcionou a intensificação e o surgimento de novas bandas, atribuídas aos óxidos presentes na carepa, observadas nas regiões entre 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , essas bandas foram descritas por Martins (2006) em seu trabalho. Entre 1080 e 1180  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar três bandas que indicam a presença de Si-O na carepa, segundo CUNHA (2006). A maior intensidade das bandas e a boa resolução do espectro observado para os materiais compósitos contendo 3% de carepa, em comparação aos espectros dos materiais compósitos, podem ser atribuídas à melhor compatibilidade entre os materiais, com diminuição dessa compatibilidade à medida que se aumenta proporção de carepa.

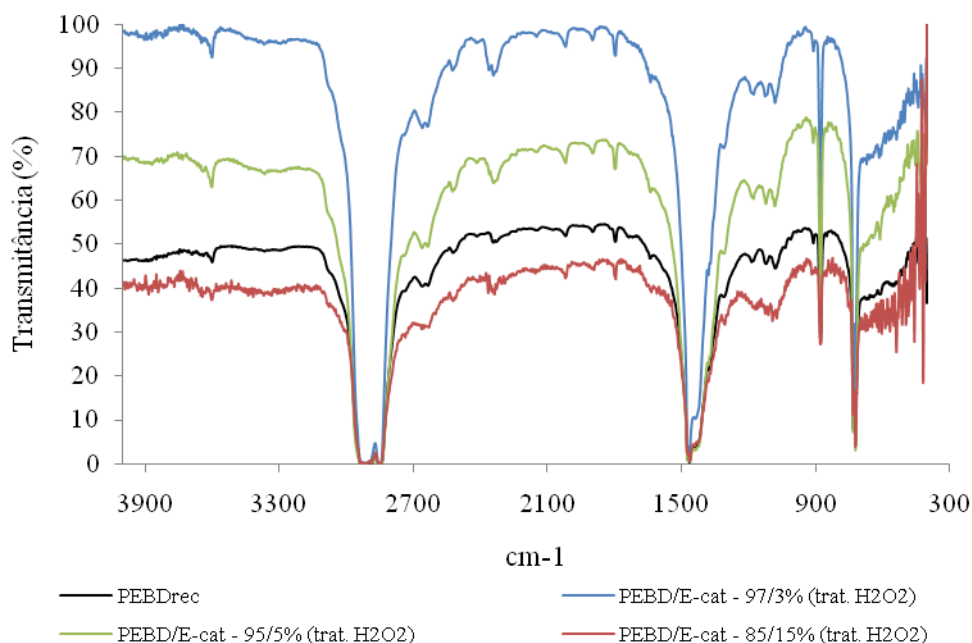


**Figura 72** - Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 30 minutos e seus compósitos com carepa, em diferentes proporções.

#### 4.4.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat (PEBDrec $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat)

A Figura 73 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e misturado ao E-cat. Os espectros dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{H}_2\text{O}_2$ /E-cat apresentam total semelhança com os materiais compósitos contendo carepa. Além da presença das bandas características de PEBDrec em torno de 2926 e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre 1473-1464  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e bandas entre 731-719  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, os espectros apresentaram entre 3620-3600  $\text{cm}^{-1}$  o surgimento de uma banda aguda relacionada aos grupos O-H livres presentes em alcoóis secundários e terciários (PAVIA *et al.*, 2010; BARBOSA, 2007), além de uma banda larga de O-H participante de ligação hidrogênio entre 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros também apresentaram bandas de grupos carbonila entre 1772-1718  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente; bandas entre 2000 – 1665  $\text{cm}^{-1}$ , sobrepostas as

bandas de grupos carbonila, referentes a bandas de combinação e de harmônicas, referentes à substituição de anel aromático e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre 1687-1645  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas foram atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado, a presença de resíduo de outros materiais poliméricos e a oxidação da superfície do material polimérico após o tratamento químico (DUTRA *et al.*, 1995; CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010).



**Figura 73-** Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 30 minutos e seus compósitos com E-cat, em diferentes proporções.

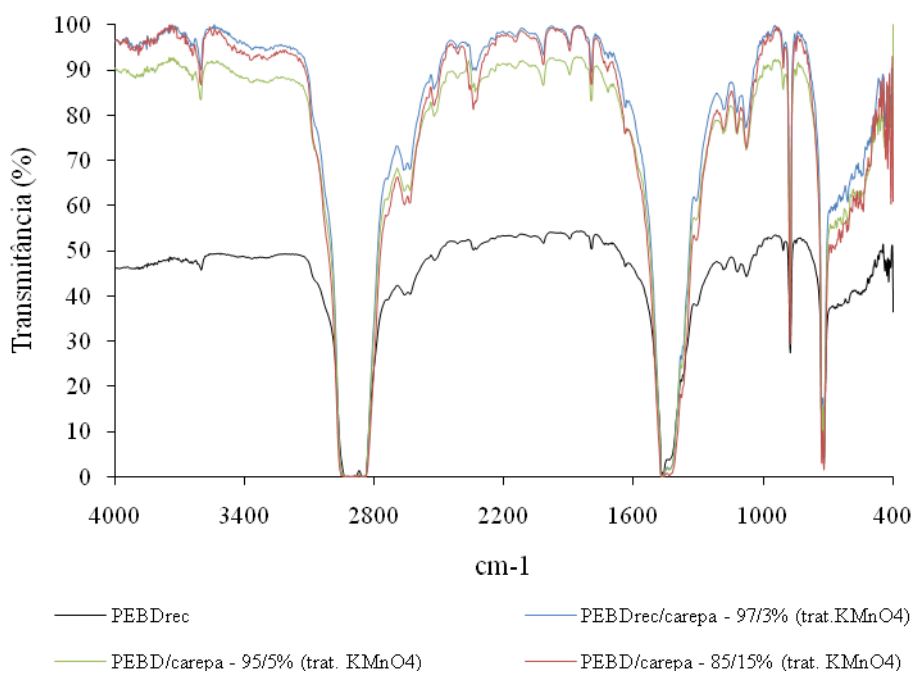
Semelhantemente à carepa diversas bandas atribuídas aos óxidos presentes no E-cat, foram observadas nas regiões entre 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , descrito por Su e colaboradores (SU *et al.*, 2000). Entre 1080 e 1180  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar três bandas que indicam a presença de Si-O (óxido que compõe, em maior proporção, o E-cat). Essas bandas são bem mais intensas para os compósitos de E-cat do que para os compósitos com carepa, visto que o  $\text{SiO}_2$  está presente em maior proporção no E-cat, enquanto que na carepa, trata-se apenas de um resíduo. A melhor resolução do espectro de composição (97/3%) indica que a compatibilidade entre os materiais diminuiu à medida que a proporção de E-cat aumentou. Essa indicação foi mais acentuada para esses materiais do que para os compósitos de carepa.

#### 4.4.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com $\text{KMnO}_4$ (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ )

##### 4.4.6.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com $\text{KMnO}_4$ /carepa (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /carepa)

A Figura 74 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  e misturado à carepa, em diferentes composições. Além da presença das bandas características

de PEBDrec em torno de 2926 e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre 1473-1464  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e bandas entre 731-719  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, os espectros apresentaram entre 3620-3600  $\text{cm}^{-1}$  o surgimento de uma banda aguda relacionada aos grupos O-H livres presentes em alcoóis secundários e terciários (PAVIA *et al.*, 2010; BARBOSA, 2007), além de uma banda larga de O-H participante de ligação hidrogênio entre 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de grupos carbonila entre 1772-1718  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente; bandas entre 2000 – 1665  $\text{cm}^{-1}$ , sobrepostas as bandas de grupos carbonila, referentes a bandas de combinação e de harmônicas, referentes à substituição de anel aromático e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre 1687-1645  $\text{cm}^{-1}$ , também foram observadas. Estas bandas foram atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado, a presença de resíduo de outros materiais poliméricos e a oxidação da superfície do material polimérico após o tratamento químico (DUTRA *et al.*, 1995; CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010).



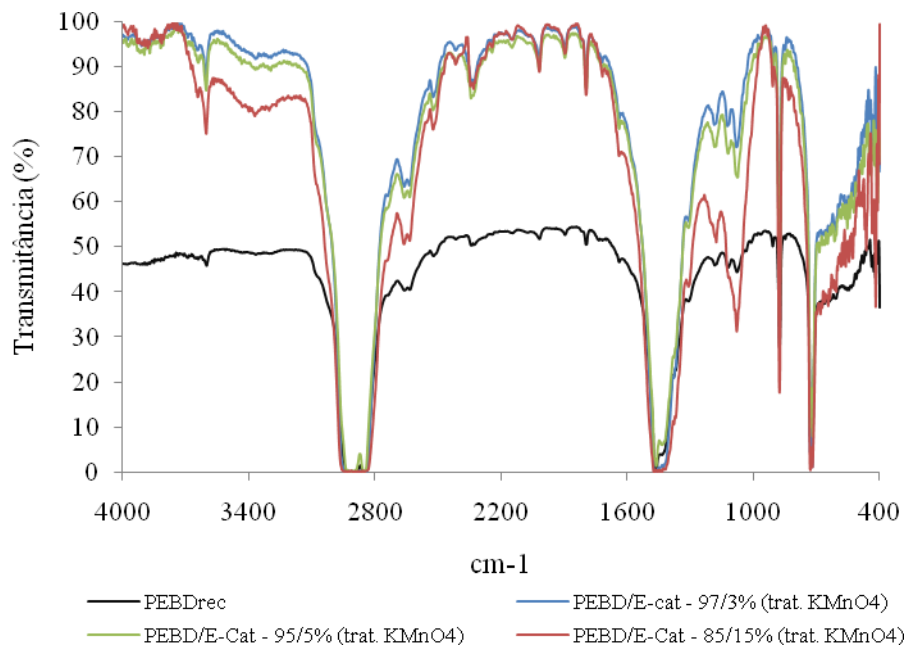
**Figura 74-** Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções.

Semelhantemente ao espectro contendo o PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a adição de carepa ao PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  proporcionou a intensificação e o surgimento de novas bandas, atribuídas aos óxidos presentes na carepa, observadas nas regiões entre 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , essas bandas foram descritas por Martins (2006) em seu trabalho. Entre 1080 e 1180  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar três bandas que indicam a presença de Si-O na carepa, segundo CUNHA (2006). A maior intensidade das bandas e a boa resolução do espectro, nesse caso, também estão relacionadas à melhor compatibilidade entre os materiais.

#### 4.4.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com $\text{KMnO}_4/\text{E-cat}$ (PEBDrec $\text{KMnO}_4/\text{E-cat}$ )

A Figura 75 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  e misturado ao E-cat. Esses espectros apresentam total semelhança aos espectros dos materiais compósitos de PEBDrec  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{E-cat}$ . Além da presença das bandas características de PEBDrec em torno de  $2926$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre  $1473$ - $1464\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, respectivamente e bandas entre  $731$ - $719\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) cristalino e amorfo, os espectros apresentaram entre  $3620$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  o surgimento de uma banda aguda relacionada aos grupos O-H livres presentes em alcoóis secundários e terciários (PAVIA *et al.*, 2010; BARBOSA, 2007), além de uma banda larga de O-H participante de ligação hidrogênio entre  $3200$ - $3400\text{ cm}^{-1}$ . Outras bandas, como de grupos carbonila entre  $1772$ - $1718\text{ cm}^{-1}$ , referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente; bandas entre  $2000$  –  $1665\text{ cm}^{-1}$ , sobrepostas as bandas de grupos carbonila, referentes a bandas de combinação e de harmônicas, referentes a substituição de anel aromático e bandas referentes a C=C de grupos vinila, entre  $1687$ - $1645\text{ cm}^{-1}$  foram observadas. Estas bandas foram atribuídas a possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado, a presença de resíduo de outros materiais poliméricos e a oxidação da superfície do material polimérico após o tratamento químico (DUTRA *et al.*, 1995; CORRALES *et al.*, 2002; STARK & MATUANA, 2004; GULMINE, 2004; ROCHA, 2006; KUMANAYAKA *et al.*, 2010).

Diversas bandas atribuídas aos óxidos presentes no E-cat, foram observadas nas regiões entre  $400$ - $800\text{ cm}^{-1}$ , descrito por Su e colaboradores (SU *et al.*, 2000). Entre  $1080$  e  $1180\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar três bandas que indicam a presença de Si-O (óxido que compõe, em maior proporção, o E-cat). Essas bandas são bem mais intensas para os compósitos de E-cat do que para os compósitos com carepa, visto que o  $\text{SiO}_2$  está presente em maior proporção no E-cat. A intensidade das bandas aumentou com o aumento da proporção de E-cat.

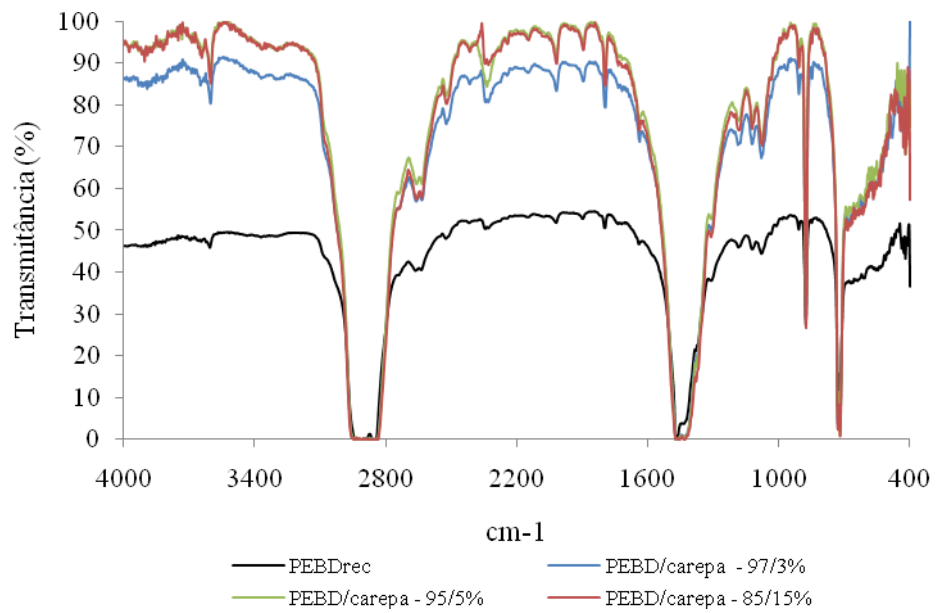


**Figura 75** - Espectro de FTIR do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  em 30 minutos e seus compósitos com E-cat, em diferentes proporções.

#### 4.4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec

##### 4.4.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado/carepa (PEBDrec/ Carepa)

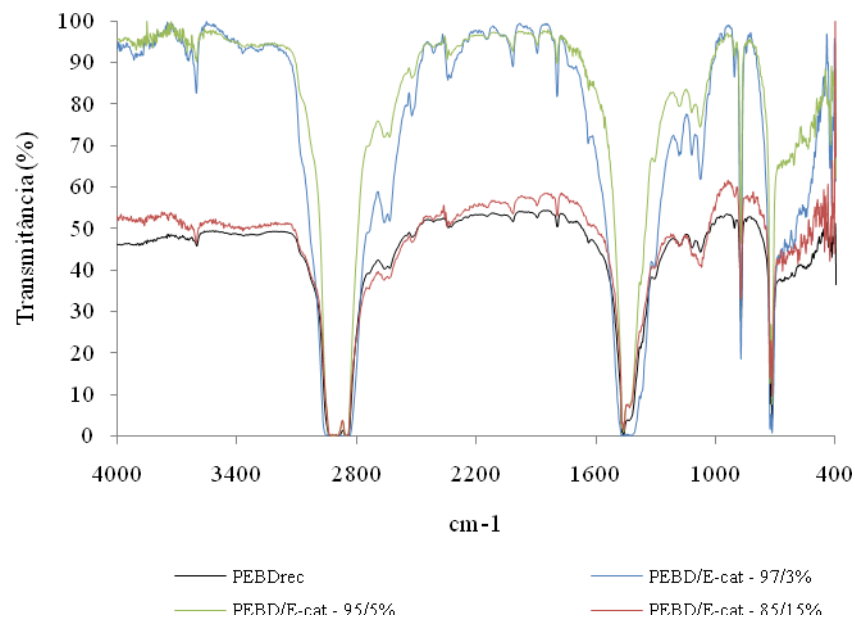
A Figura 76 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec não tratado misturado à carepa, em diferentes composições. Resultados semelhantes aos outros espectros contendo carepa nesses espectros, porém a intensidade das bandas de absorção relacionadas a carepa foram bem menores que as bandas dos compósitos com PEBDrec submetido aos tratamentos oxidativos. Essa intensidade também aumentou com o aumento da proporção da carepa.



**Figura 76** - Espectro de FTIR do PEBDrec não tratado e seus compósitos com carepa, em diferentes proporções.

#### 4.4.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat (PEBDrec/E-cat)

A Figura 77 apresenta os espectros dos compósitos de PEBDrec não tratado misturado ao E-cat. Esses espectros apresentam total semelhança aos espectros dos materiais compósitos de PEBDrec tratado (com  $H_2O_2$  e  $KMnO_4$ ) e E-cat.



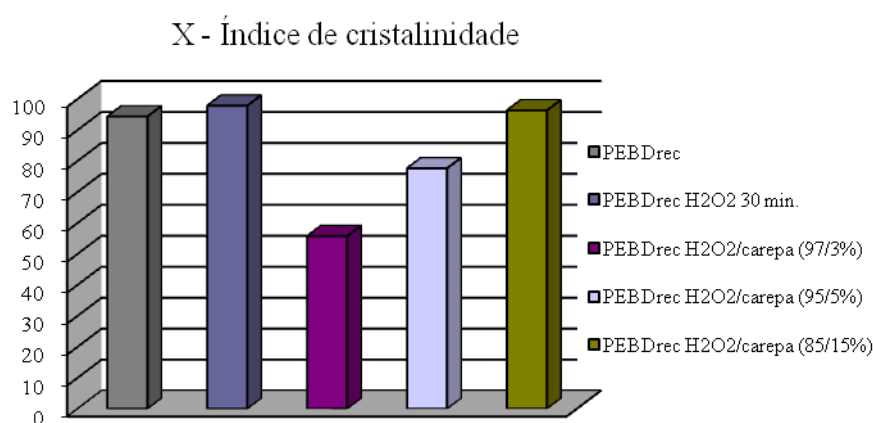
**Figura 77** - Espectro de FTIR do PEBDrec não tratado e seus compósitos com E-cat, em diferentes proporções.

A maior intensidade das bandas foi encontrada com a proporção de 3% de E-cat e a menor para 15% de E-cat, mostrando a diminuição da compatibilidade a medida que aumenta a proporção de E-cat na mistura compósita.

#### 4.4.8 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos calculado a partir de FTIR

##### 4.4.8.1. Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa calculado a partir de FTIR

Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em 731 e 721 cm<sup>-1</sup> (Figura 78). A partir da figura pode ser observado que a cristalinidade teve um grande decréscimo com a adição de 3% de carepa, comprovando a interação entre os componentes da mistura, acarretando na interferência da organização das cadeias poliméricas. Porém, o aumento da proporção de carepa (5 - 15%) aumentou a cristalinidade do material compósito. Esse resultado indica que nesses compósitos o aumento da proporção de carepa fez com que essa carga agisse como agente nucleante, acelerando o processo de cristalização do polímero, aumentando a cristalinidade e possivelmente conferindo maior resistência ao polímero, visto que, nas regiões cristalinas, as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas são mais intensas. Portanto, um polietileno muito cristalino apresentará uma rigidez mecânica maior, a tensão de ruptura aumentará também com o grau de cristalinidade, mas a resistência ao impacto diminuirá (STARK & MATUANA, 2004; ALVES *et al.*, 2004). Calculando o grau de cristalinidade por DRX, obtivemos um comportamento semelhante, porém com valores de cristalinidade em escala menor. Esse comportamento provavelmente está relacionado ao cálculo de cristalinidade (X<sub>c</sub>) por FTIR ter sido obtido através dos valores de intensidade da banda em torno de 730 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibrações de grupos C-H (CH<sub>2</sub>) cristalino, mas também pode ser relativa à presença de grupos carbonila, na posição “para”, ligados a anel aromático, do poli(tereftalato de etileno) – PET, que pode estar presente no material polimérico como resíduo (TAVARES, 2007). A sobreposição dessas bandas pode ter mascarado os resultados de cristalinidade, como mencionado anteriormente.

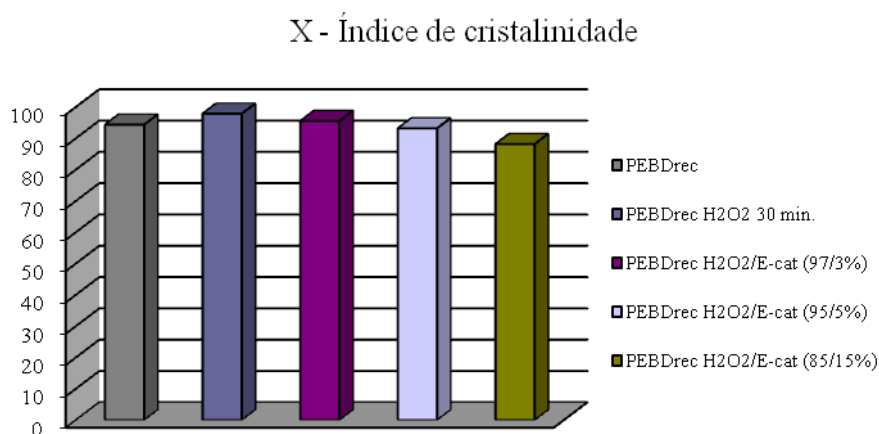


**Figura 78** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.



#### 4.4.8.2 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat calculado a partir de FTIR

Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em 731 e 721 cm<sup>-1</sup> (Figura 79). O índice de cristalinidade para a composição 97/3% de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat é tão alto quanto a cristalinidade do polímero tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando que a adição de E-cat ao polímero, nessas proporções, não alterou significativamente a cristalinidade do material polimérico. No entanto, a cristalinidade diminuiu ligeiramente com o aumento da proporção de E-cat no compósito. Nesse caso o E-cat pode estar agindo como carga de reforço e não como agente nucleante, muito provavelmente devido à quantidade e às dimensões das partículas, no compósito. Esses resultados foram opostos aos resultados encontrados por DRX.

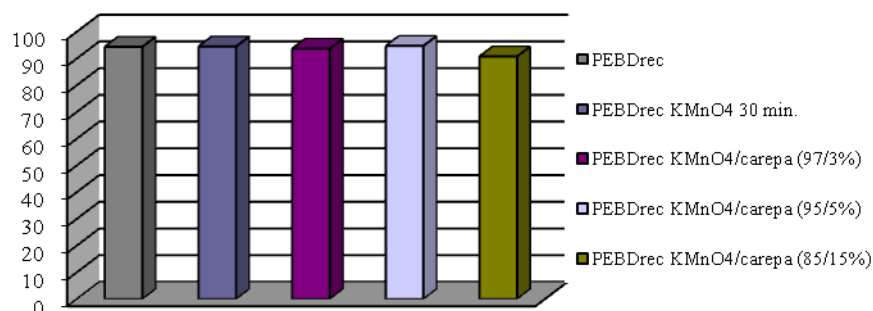


**Figura 79** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-Cat em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.

#### 4.4.8.3 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/carepa calculado a partir de FTIR

Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec após tratamento com KMnO<sub>4</sub> e dos compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/carepa foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em 731 e 721 cm<sup>-1</sup> (Figura 80). Para os compósitos obtidos com polietileno reciclado e tratado com permanganato, a cristalinidade não sofreu nenhuma variação significativa, mostrando que a interação entre a matriz polimérica tratada e as partículas de carepa não foi suficiente para alterar a cristalinidade do material polimérico. O aumento da proporção de carepa para 15% diminuiu ligeiramente a cristalinidade, indicando existe um limite de proporção de carepa para que essa não interfira na cristalinidade da matriz polimérica. Esse comportamento mostrou-se oposto ao comportamento de cristalinidade observado por DRX.

### X - Índice de cristalinidade

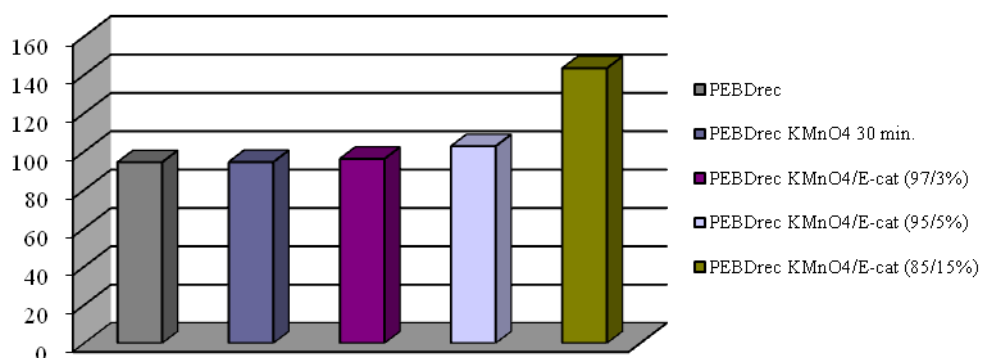


**Figura 80** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ /carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.

#### 4.4.8.4 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /E-cat calculado a partir de FTIR

Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec após tratamento com  $\text{KMnO}_4$  e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ /E-cat foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em  $731$  e  $721 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 81). Observa-se por essa figura que a adição de E-cat aumentou a cristalinidade do polímero, e esse acréscimo se acentuou à medida que se aumentou a proporção da carga E-cat no compósito, podendo estar agindo também como agente nucleante. Esse comportamento mostra que o agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  auxiliou no aumento da compatibilidade entre o polímero e a carga de E-cat. Resultados semelhantes foram encontrados nos valores de cristalinidade por DRX.

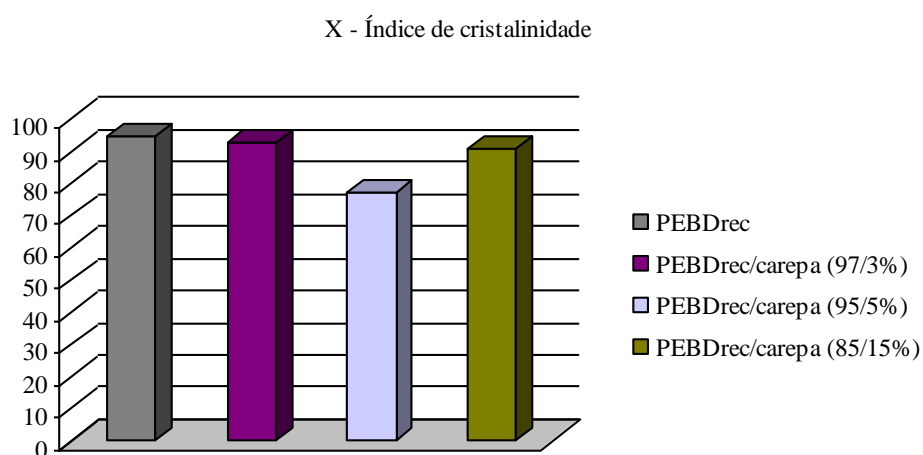
### X - Índice de cristalinidade



**Figura 81** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.

#### 4.4.8.5 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa calculado a partir de FTIR

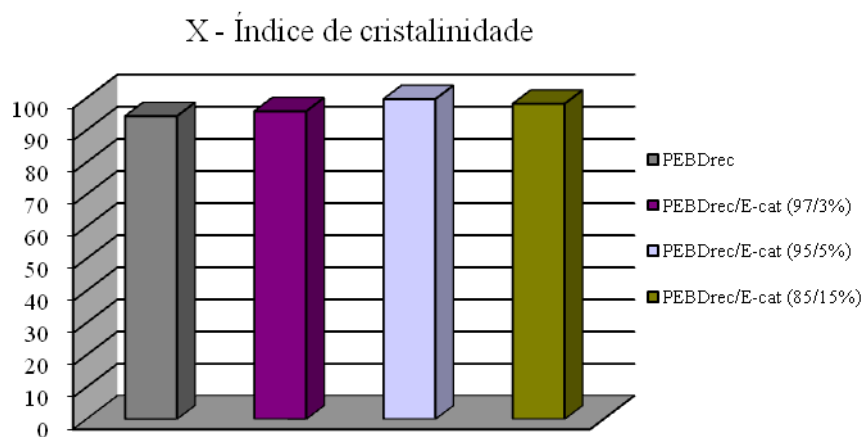
Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/carepa foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em 731 e 721  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 82). Observa-se que a adição de 3% em peso de carepa não alterou a cristalinidade do polímero. Aumentando a proporção de carepa para 5%, houve uma diminuição significativa na cristalinidade seguido do aumento dessa cristalinidade, com a adição de 15% de carepa. Esses resultados levam a crer que exista um limite de proporção de carepa para que o polímero apresente alterações de cristalinidade satisfatórias, devido a sua pouca interação com a matriz polimérica e que para maiores proporções podemos ter a carepa como agente nucleante para o polímero. Resultados semelhantes foram encontrados nos valores de cristalinidade por DRX.



**Figura 82** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec não tratado/carepa em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.

#### 4.4.8.6 Índice de cristalinidade (X) dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat calculado a partir de FTIR

Os índices de cristalinidade (X) do PEBDrec e dos compósitos de PEBDrec/E-cat foram obtidos utilizando a Equação 6, a partir das intensidades de absorvância das bandas em 731 e 721  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 83). Observa-se que a adição de E-cat não alterou significativamente a cristalinidade do polímero, indicando que as partículas de E-cat apresentaram baixa interação com a matriz. Na proporção de 5% pode-se verificar um ligeiro aumento da cristalinidade, mais uma vez comprovando que existe um limite de proporção de E-cat para que essa não interfira na cristalinidade da matriz polimérica, além da influência das dimensões das partículas.

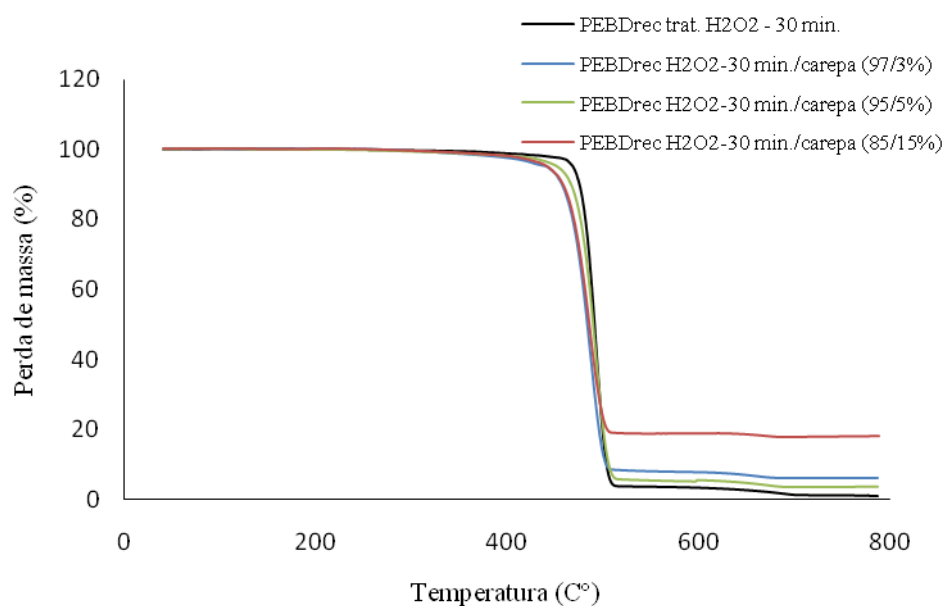


**Figura 83** – Índice de cristalinidade dos compósitos de PEBDrec não tratado/E-cat em diferentes proporções calculado a partir de FTIR.

#### 4.4.9 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ (PEBDrec $H_2O_2$ )

##### 4.4.9.1. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ /Carepa (PEBDrec $H_2O_2$ /carepa)

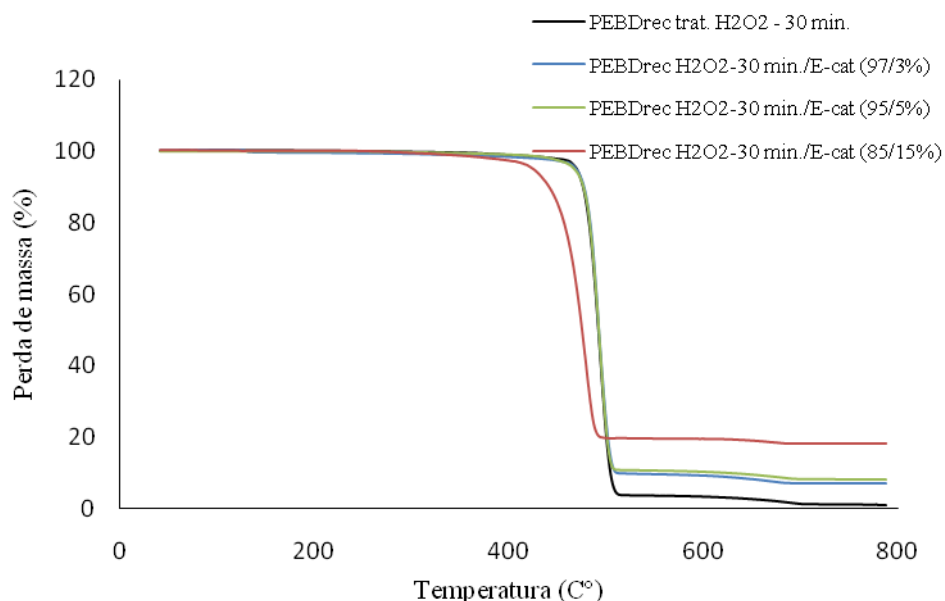
Na Figura 84, temos as curvas termogravimétricas (TGA) do PEBDrec submetido ao tratamento com  $H_2O_2$  em 30 minutos de exposição e de seus compósitos contendo carepa, em diferentes proporções. Observa-se que ocorreu uma diminuição na estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PEBDrec tratado com  $H_2O_2$ . Isso mostra que houve de fato, interação entre a carepa e a matriz polimérica e essa diminuição pode estar ligada a variação da estabilidade térmica da carepa quando é colocada na presença do PEBDrec tratado, contendo grupos carbonila ou a degradação de cadeias poliméricas mais curtas, devido a ação do agente oxidante  $H_2O_2$ , no polímero. Essa diminuição não comprometeu o processamento dos compósitos a temperaturas entre 140-160°C. Bonelli e colaboradores (2005) observaram um comportamento semelhante em compósitos de polietileno de alta densidade e fibras de piaçavas que diminuíram a estabilidade térmica do polímero. Foi possível observar também, que os compósitos contendo respectivamente, 3% e 15% de carepa, apresentaram curvas de perda de massa muito próximas e o compósito contendo 5% de carepa obteve estabilidade térmica superior aos demais compósitos. Isso pode ser um indicativo de que exista um limite da composição de carepa para que não haja diminuição significativa da estabilidade térmica. Porém são necessários estudos mais detalhados para que se possa confirmar tal fato (BONELLI *et al.*, 2005).



**Figura 84-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções.

#### 4.4.9.2 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat)

Na Figura 85, temos as curvas termogravimétricas (TGA) do PEBDrec submetido ao tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 30 minutos de exposição e de seus compósitos com o E-cat em diferentes proporções. Observa-se que os compósitos constituídos de 3% e 5% de E-cat não apresentaram alterações na estabilidade térmica do PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com o início do processo de degradação na mesma temperatura de início de degradação do polímero,  $\pm 450^{\circ}\text{C}$ . O compósito constituído de 15% de E-cat diminuiu significativamente a estabilidade térmica do polímero, com início de perda de massa em  $\pm 350^{\circ}\text{C}$ . Redighieri e Costa (2008) obtiveram resultados semelhantes em compósitos de PEBD e partículas de eucalipto, onde a estabilidade térmica dos compósitos diminuiu com o aumento da proporção da madeira. Esse efeito pode estar relacionado à dispersão do material cerâmico. A dispersão do E-cat pode ser favorecida pela composição do material compósito, porém, a adição a níveis maiores, de E-cat pode estar favorecendo a degradação do polímero. É possível que o aumento da proporção de E-cat esteja promovendo a intercalação do polímero na estrutura cristalina do material zeolítico. Esse efeito pode ser confirmado com os resultados de DRX e também pode ser evidenciado nas argilas, e é chamado de efeito catalítico das argilas (BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007).

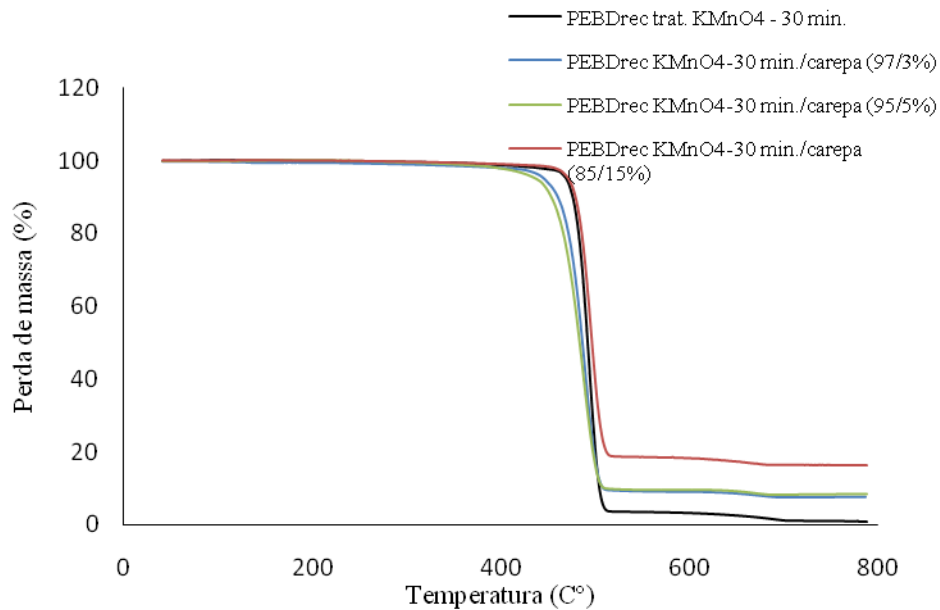


**Figura 85-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 30 minutos e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções.

#### 4.4.10. Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub> (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>)

##### 4.4.10.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub>/Carepa (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/carepa)

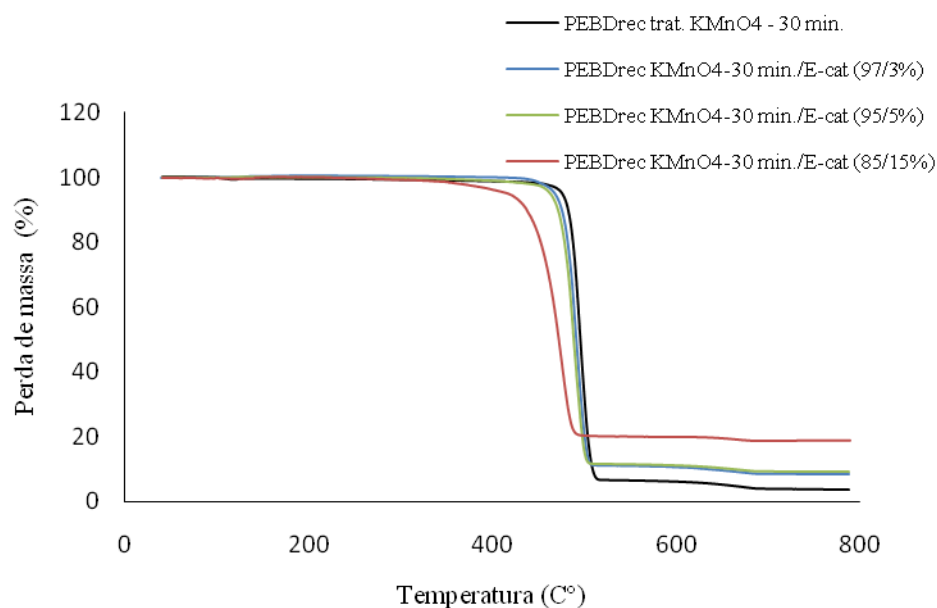
Na Figura 86, temos as curvas termogravimétricas (TGA) do PEBDrec submetido ao tratamento com KMnO<sub>4</sub> em 30 minutos de exposição e de seus compósitos com a carepa em diferentes proporções. A temperatura de degradação térmica para o polímero e seu compósito constituído de 15% de carepa se dá em torno de 450°C, enquanto que para os compósitos constituído de 3 e 5% de carepa, essa perda de massa se dá em torno de 350°C. Os compósitos com proporções menores de carepa, até 5%, apresentaram menor estabilidade térmica, em relação ao polímero. Os compósitos de maior proporção (15%) contribuíram para um aumento discreto na estabilidade térmica do polímero, levando-se a conclusão de que a maior da proporção de carepa atua como reforço no polímero, mesmo diminuindo a sua cristalinidade, como verificado na análise de DRX.



**Figura 86-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  em 30 minutos e seus compósitos com carepa em diferentes proporções.

#### 4.4.10.2 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /E-cat (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat)

Na Figura 87, temos as curvas termogravimétricas (TGA) do PEBDrec submetido ao tratamento com  $\text{KMnO}_4$  em 30 minutos de exposição e de seus compósitos com o E-cat em diferentes proporções. Observa-se um comportamento semelhante ao dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com a mesma carga. Porém, para os compósitos constituídos de polímero tratado com  $\text{KMnO}_4$  e 3 a 5% de E-cat, houve uma alteração discreta na estabilidade térmica do material, iniciando o processo de degradação um pouco antes da temperatura de degradação do polímero ( $\pm 450^\circ\text{C}$ ). O compósito constituído de 15% de E-cat apresentou diminuição significativa da estabilidade térmica (início em  $\pm 350^\circ\text{C}$ ), em comparação ao início de degradação do polímero. De acordo com as análises de DRX, o compósito contendo 15% de E-cat deveria se mostrar mais estável, essa queda na estabilidade térmica pode estar relacionada com o limite na composição do compósito PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, para que as partículas de E-cat possam contribuir com a estrutura do polietileno (BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007).



**Figura 87-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  em 30 minutos e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções.

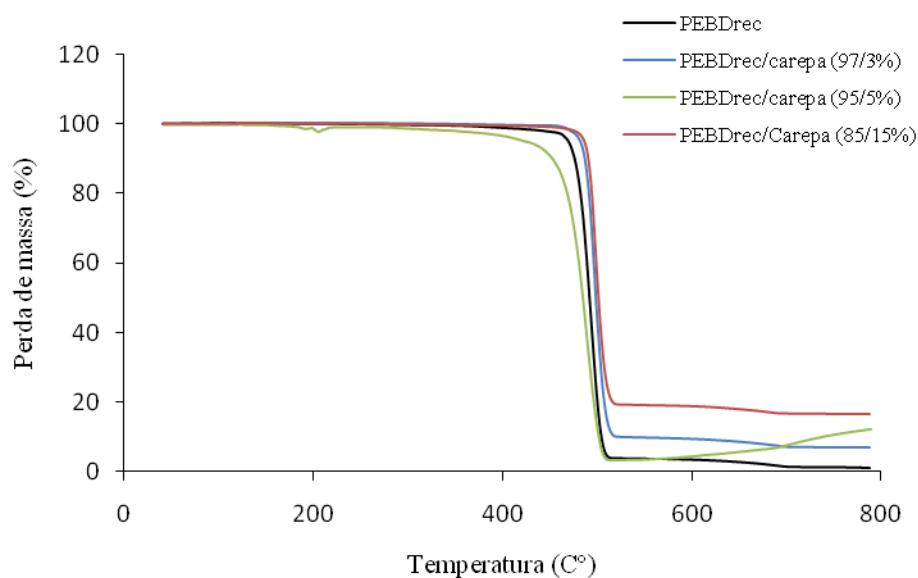
#### 4.4.11 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado

##### 4.4.11.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais compósitos de PEBDrec/Carepa e PEBDrec/E-cat

Na Figura 88, temos as curvas termogravimétricas (TGA) do PEBDrec não tratado e de seus compósitos contendo carepa em diferentes proporções. É possível visualizar que os compósitos contendo 3 e 15% de carepa provocaram um ligeiro aumento na estabilidade térmica do polímero, confirmando a contribuição da estrutura cristalina da carepa, que em pequenas proporções, induz as cadeias do polímero à maior organização (composição 97/3%. Na composição de 85/15%, a carepa, em maior proporção, pode estar atuando como reforço, sem apresentar muita interação com a matriz polimérica. Esses resultados também indicam, que o tratamento químico à que foi submetido o polímero, contribuiu para aumentar a interação entre a matriz polimérica e as partículas dispersas e conseqüentemente, também contribuiu para diminuição da estabilidade térmica dos compósitos. Bonelli e colaboradores (2005) em seu trabalho, também observaram a influencia na estabilidade térmica do material compósito, devido aos diferentes tratamentos dados à fibra de piaçava.

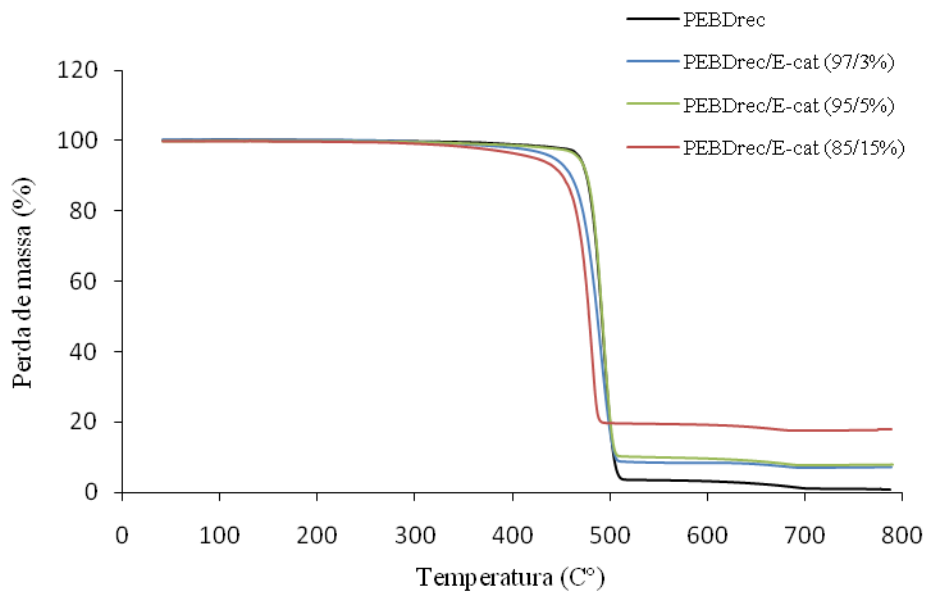
No compósito contendo 5% de carepa foi observada uma perda de massa entre 150 e 250°C, seguida de ganho de massa, mostrando comportamento semelhante ao da curva termogravimétrica da carepa pura, e relacionada a reorganização da estrutura metálica. Nessa composição verificou-se a menor estabilidade térmica do material compósito, levando-se a conclusão que nesta composição a interação com a carepa tenha sido mais eficaz, mesmo sem o tratamento térmico.





**Figura 88-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec não tratado e seus compósitos com carepa em diferentes proporções.

Na Figura 89, temos as curvas termogravimétricas (TG) do PEBDrec não tratado e de seus compósitos com E-cat em diferentes proporções. O compósito contendo 5% de E-cat não alterou a estabilidade térmica da matriz de PEBDrec. Os compósitos constituídos de 3 e 15% de E-cat reduziram a estabilidade térmica do PEBDrec. Pelo fato da estrutura cristalina do E-cat poder induzir ao aumento da cristalinidade e conseqüentemente a estabilidade térmica dos compósitos, poderíamos concluir que a composição contendo 3% de E-cat deveria se comportar semelhantemente ao compósito contendo 5% de E-cat, porém, isso não ocorre. É possível que as partículas de E-cat, no compósito com 3%, tenham se interagido mais fortemente com a matriz polimérica, causando uma redução na estabilidade do polímero, devido a menor estabilidade do E-cat puro. É possível também, que para a composição com maior proporção de E-cat (15%), não tenha havido dispersão suficiente das partículas de E-cat, ocasionando em menor estabilidade térmica, em relação ao polímero puro, porém apresentando ligeiro aumento da temperatura de degradação, em comparação ao compósito de menor proporção de E-cat (BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007).



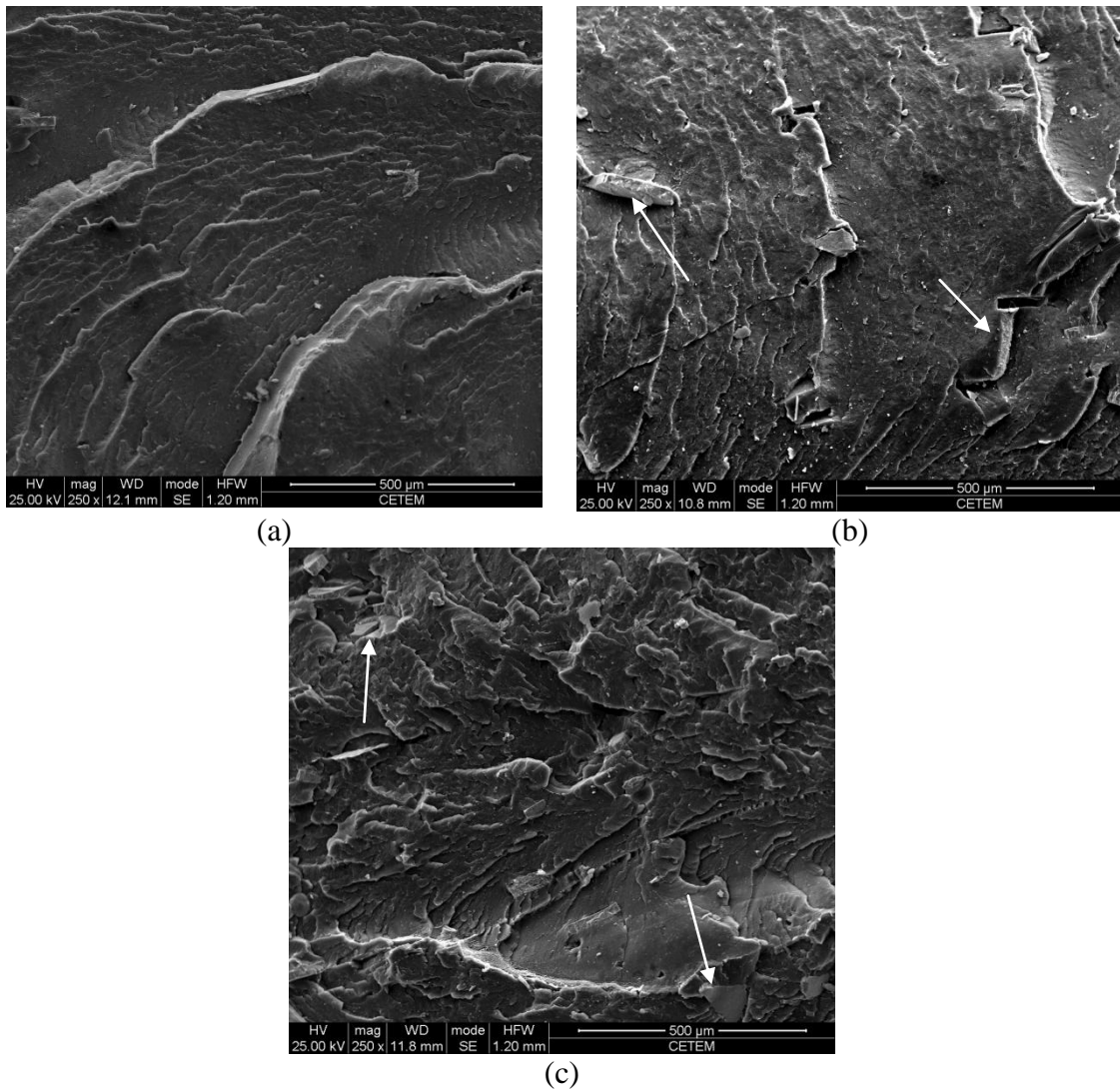
**Figura 89-** Curvas termogravimétricas do PEBDrec não tratado e seus compósitos com E-cat em diferentes proporções.

#### 4.4.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$

##### 4.4.12.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $H_2O_2$ /Carepa (PEBDrec $H_2O_2$ /carepa)

A Figura 90 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e carepa, após quebra criogênica.

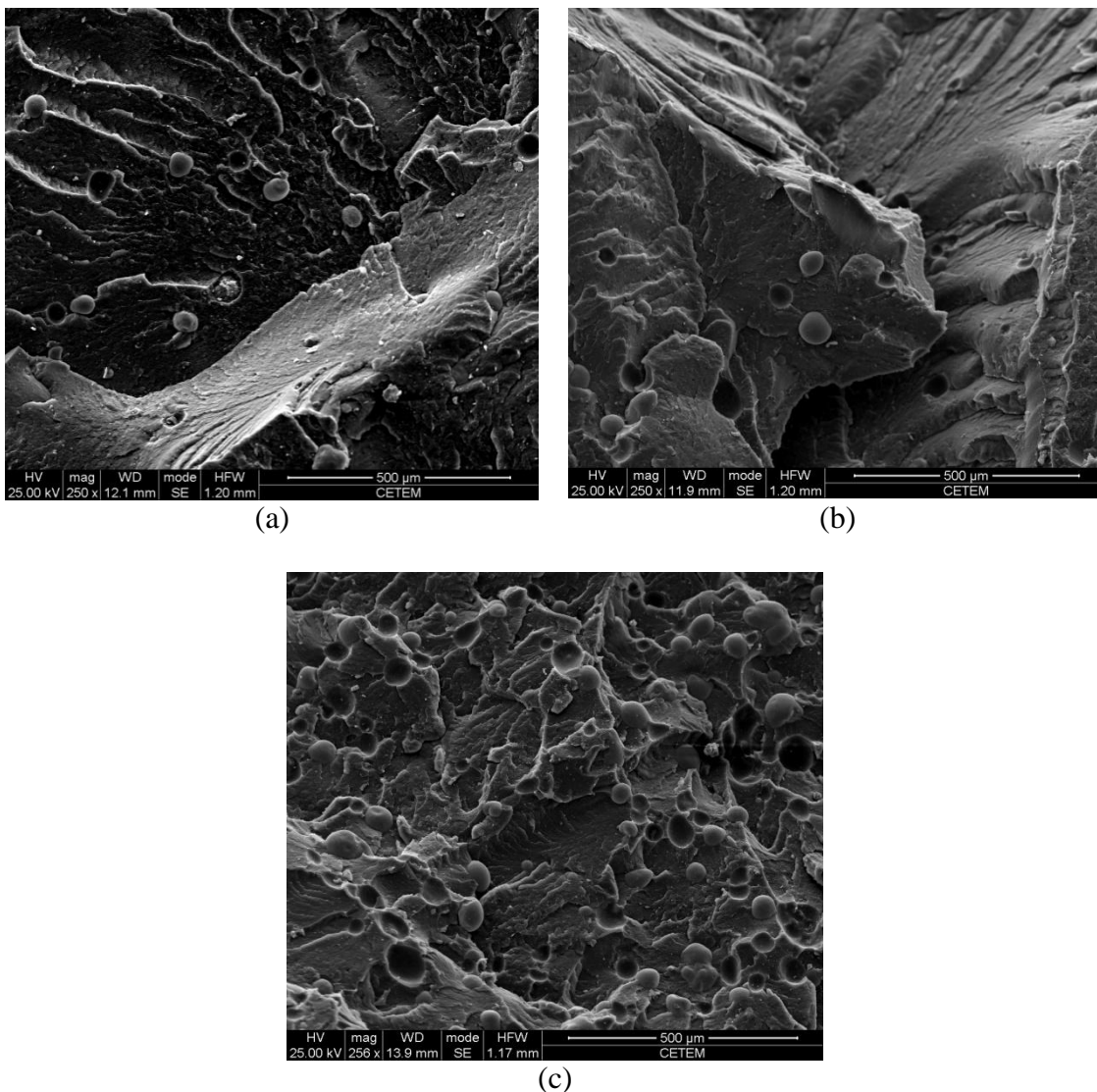
Observa-se que nos compósitos constituídos de menor proporção de carepa (Fig. 90a) não há grande ocorrência de partículas não aderidas na matriz, indicando que houve uma boa interação e dispersão da carepa com as camadas foliadas do polímero. Aumentando a proporção de carepa (Fig. 90b e 90c), percebemos a presença de um maior número de partículas aderidas à matriz polimérica. O surgimento de pequenos espaços vazios indica que algumas partículas foram arrancadas durante a fratura da amostra, também observadas por Araújo e colaboradores (2006) em compósitos de polietileno com argilas não tratadas, e foram associadas ao descolamento das argilas da matriz polimérica durante a solicitação mecânica (ARAÚJO *et al.*, 2006). A superfície do polímero se apresentou mais rugosa, indicando que possivelmente houve interação das partículas de carepa com a matriz polimérica (Fig. 90c) influenciando na morfologia do polímero.



**Figura 90** – Micrografias do compósito PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

#### 4.4.12.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat)

A Figura 91 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat em diferentes proporções, após quebra criogênica.



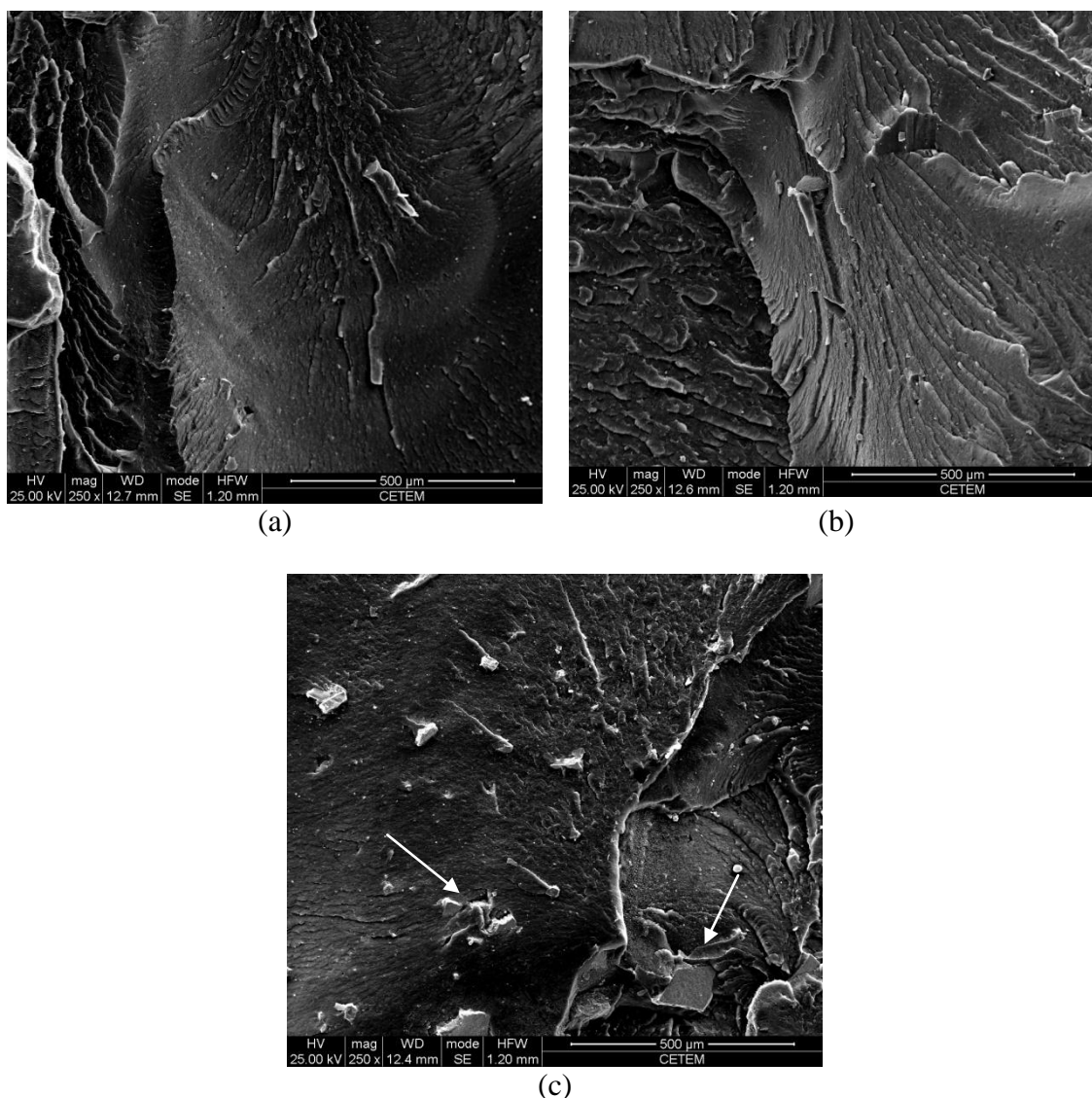
**Figura 91** – Micrografias do compósito PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

Para os compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e E-cat, observa-se pela Figura 91 que as partículas esféricas do E-cat estão bem definida, pouco aderidas na superfície da matriz polimérica, indicando uma nítida separação entre fase dispersa e matriz (Fig. 91a e 91b), verificada pelo grande número de regiões vazias devido ao descolamento das partículas de E-cat durante a fratura da amostra, indicando baixa compatibilidade entre os dois componentes. Resultados semelhantes foram encontrados por Bonelli e colaboradores (2005), para os compósitos de polietileno de alta densidade e fibras de piaçavas não tratadas. Observa-se também que com o aumento da proporção de E-cat na matriz polimérica (Fig. 91c), aumenta a fração de partículas não interagidas. A menor densidade das partículas de E-cat, em relação à carepa, aumenta, conseqüentemente, a quantidade de partículas de E-cat distribuídas na matriz polimérica. Esses resultados são confirmados pela análise de TGA e foram verificados por Barbosa e colaboradores (2006) e Barbosa e colaboradores (2007). Também pode ser observada a presença de algumas partículas aglomeradas, apresentando baixa dispersão na matriz polimérica. Esse comportamento também foi observado por Hillig e colaboradores (2008).

#### 4.4.13 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$

##### 4.4.13.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /carepa (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /carepa)

As micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  e carepa, após quebra criogênica, estão apresentados na Figura 92.



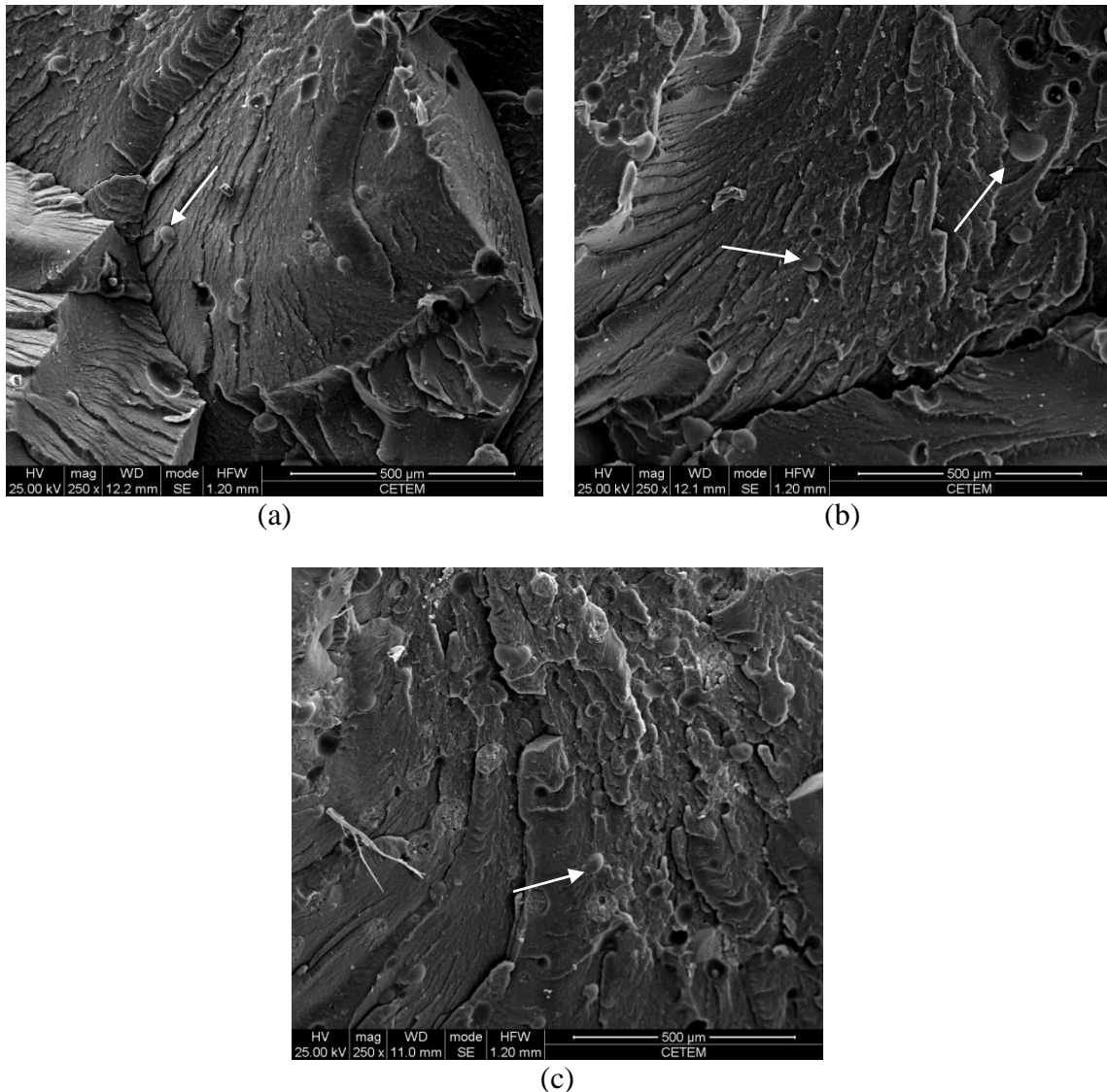
**Figura 92** – Micrografias do compósito PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

Observa-se que para menores proporções de carepa (Fig. 92a), o número de partículas na superfície da matriz polimérica ainda é pequeno, porém em comparação ao compósito obtido com PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a superfície dessa matriz polimérica é mais rugosa, possivelmente indicando para o segundo tratamento uma melhor resposta de interação. Na Figura 92b, observa-se que o aumento da proporção das partículas dispersas prejudicou a interação da carepa com o polímero. Esse comportamento, também é observado para a proporção da Figura 92c (15%), onde, observa-se uma interação mais fraca, com a matriz

polimérica apresentando um grande número de partículas de carepa, livres na superfície, devido ao aumento da quantidade de partículas. Para Hillig e colaboradores (2008) a má dispersão de partículas em compósitos, pode estar associada à diferentes tamanhos dessas partículas (HILLIG *et al.*, 2008).

#### 4.4.13.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$ /E-cat (PEBDrec $\text{KMnO}_4$ /E-cat)

As micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  e E-cat, após quebra criogênica, estão apresentados na Figura 93.



**Figura 93** – Micrografias do compósito PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

Verifica-se a partir dessas micrografias uma grande melhoria na adesão das partículas em relação aos compósitos de PEBDrec tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Semelhantemente aos compósitos de PEBDrec tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , essa adesão diminui com o aumento da proporção do E-cat na matriz polimérica, porém ainda podem ser identificadas partículas de E-cat bastante aderidas a matriz polimérica. Quase não foi possível observar vazios de descolamento,

indicando que as partículas aderiram muito bem à matriz. A matriz polimérica apresenta certa rugosidade, mostrando que a aderência das partículas de E-cat modificou a morfologia do polímero.

#### **4.4.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado**

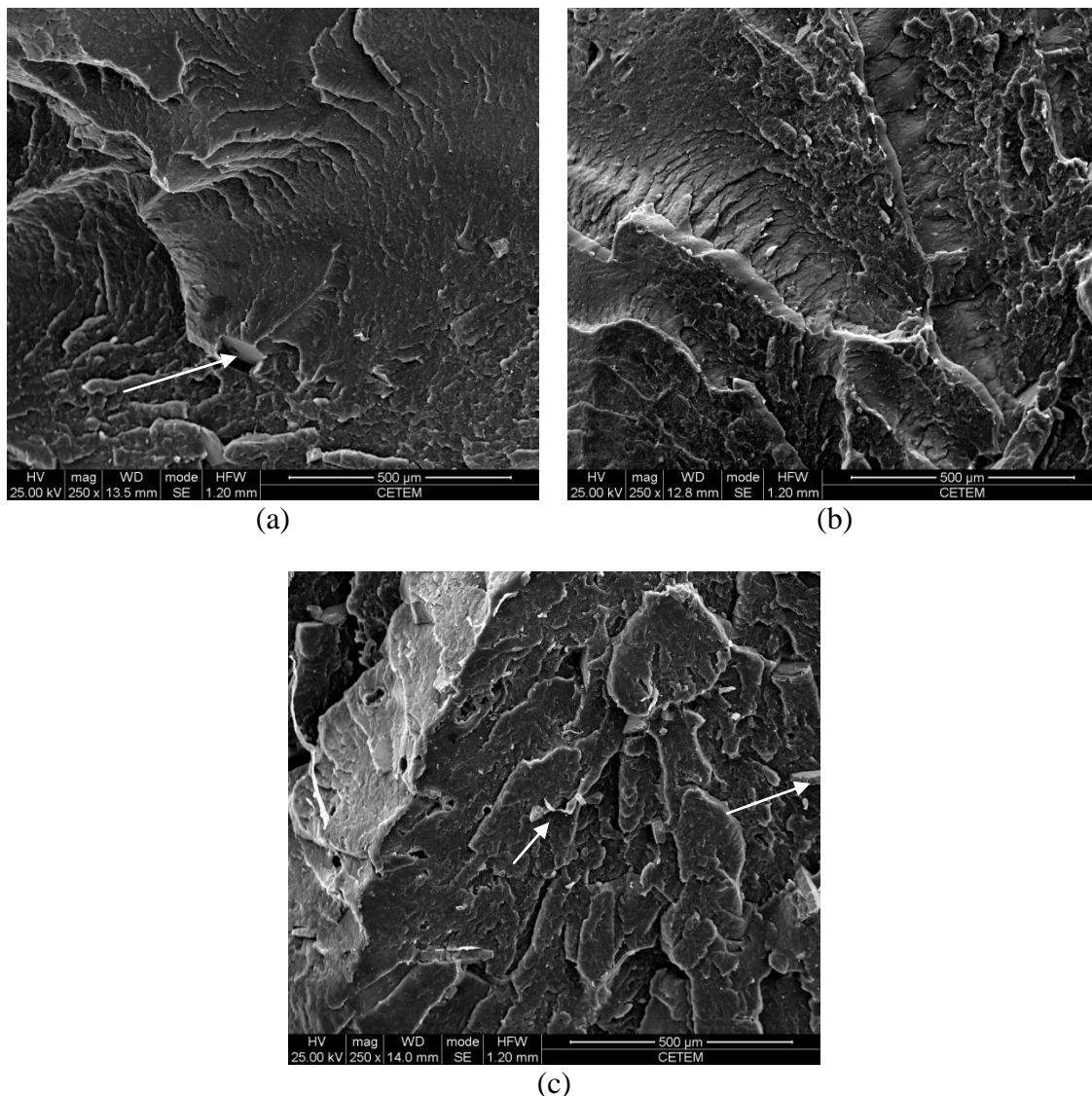
##### **4.4.14.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado/carepa (PEBDrec/carepa)**

As micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos de PEBDrec e carepa, após quebra criogênica, estão apresentados na Figura 94.

Para os compósitos constituídos de 3% de carepa (Fig. 94a) observa-se uma melhor interação das partículas em comparação aos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ . Porém, essa interação é inferior a obtida nos compósitos com PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse comportamento corrobora com os resultados obtidos na análise de DRX. Até para os compósitos constituídos de 15% de carepa pode-se observar a interação entre a matriz polimérica e as partículas de carepa, confirmada pela ocorrência de grandes espaços vazios de descolamento de partícula durante a fratura (ARAÚJO *et al.*, 2006). Esse resultado foi corroborado pelos resultados de TGA, onde foi observada, uma queda na estabilidade térmica devido à degradação da mistura mais homogênea.

Com esses resultados podemos afirmar que a presença dos agentes oxidantes, possibilitou a melhoria da adesão entre a carga e a matriz, e que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi mais eficaz no aumento dessa compatibilidade. Esse resultado pode estar associado aos tipos de grupo formados durante a oxidação das cadeias poliméricas e que interagem com as partículas metálicas, além da diferença na dispersão, devido às diferenças no tamanho das partículas. Resultados semelhantes, relacionados à melhoria de na adesão devido ao tratamento de um dos constituintes dos compósitos, foram encontrados por Fávoro e colaboradores, (2006) e Redighieri e Costa, (2008).



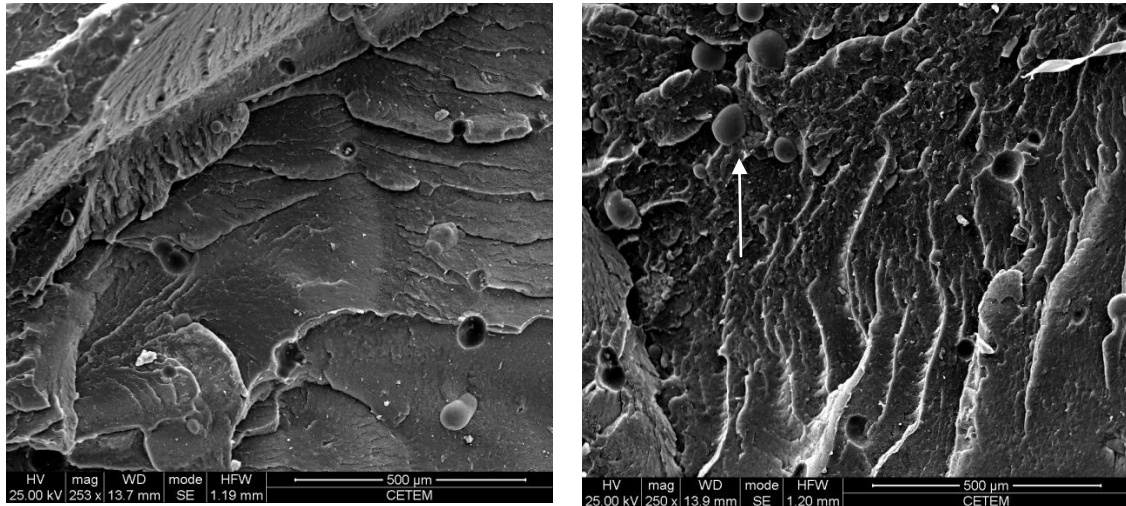


**Figura 94** – Micrografias do composto PEBDrec/carepa – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

#### 4.4.14.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compostos de PEBDrec não tratado/E-cat (PEBDrec/E-cat)

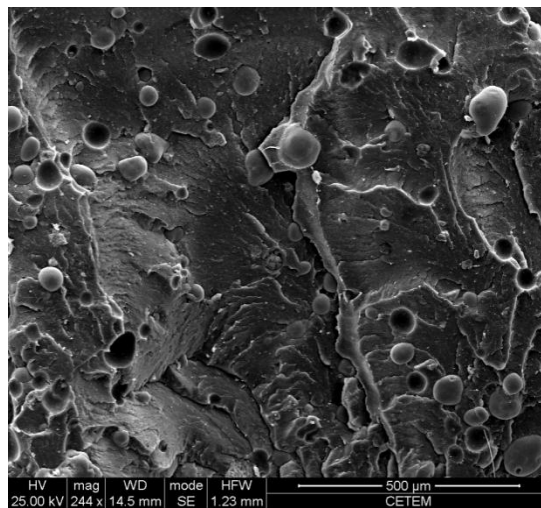
As micrografias das superfícies fraturadas dos compostos de PEBDrec e E-cat, após quebra criogênica, estão apresentados na Figura 95. Para esses compostos observou-se um comportamento similar aos compostos de PEBDrec tratados com  $H_2O_2$ , porém pode-se observar na superfície da matriz polimérica uma maior deformação das partículas de E-cat. Esses resultados mostram que existe pouca compatibilidade entre E-cat e a matriz polimérica não tratada, e que o agente oxidante  $KMnO_4$  foi capaz de aumentar significativamente essa compatibilidade. O mesmo não foi observado para o  $H_2O_2$ .





(a)

(b)

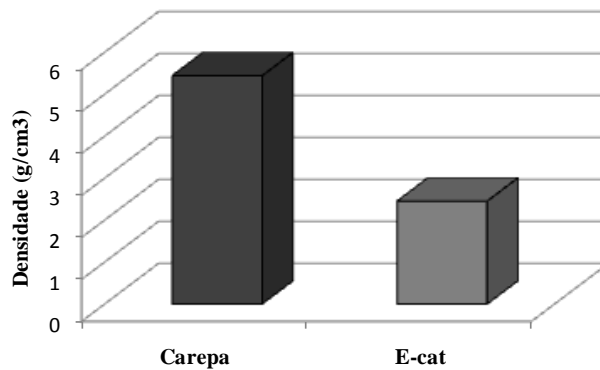


(c)

**Figura 95** – Micrografias do compósito PEBDrec/E-cat – (a) 97/3%; (b) 95/5% e (c) 85/15%

#### 4.5 Densidades dos materiais compósitos

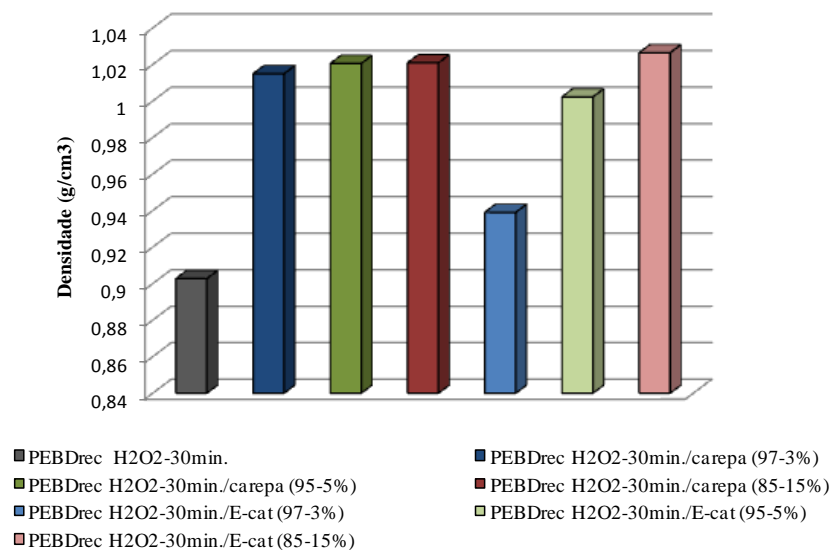
Utilizando a equação 8 (SERAFIM *et al.*, 2006), foi possível calcular as densidades dos compósitos produzidos com o PEBDrec não tratado, PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e PEBDrec tratado com KMnO<sub>4</sub> e carepa e E-cat. As densidades dos resíduos de carepa e E-cat, foram encontradas através do método do picnômetro (equação 1) e são apresentados na Figura 96.



**Figura 96** - Densidade dos resíduos: Carepa e E-cat

#### 4.5.1 Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e carepa (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa) e PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e E-cat (PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat)

Na Figura 97 podemos observar, que a densidade do PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aumenta com o aumento da proporção de carepa e E-cat adicionados a matriz. No entanto, ao observamos a escala do gráfico, vemos que esse aumento é muito pequeno se comparado aos valores de densidade da carepa e E-cat puros, mostrando que a adição tanto de carepa, quanto de E-cat tornaram o material compósito um pouco mais denso do que o polietileno tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém mais leves do que o material metálico e cerâmico.



**Figura 97** - Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa e PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat

Para os compósitos com carepa, observa-se que a densidade sofre um acréscimo 13% com a adição da menor proporção (3% de carepa) se estabilizando posteriormente, mesmo quando maiores proporções são adicionadas (5 e 15%). Esses resultados comprovam que a carepa pode estar diminuindo os vazios das cadeias poliméricas, tornando-as mais organizadas, a partir da sua incorporação na matriz, desproporcionalmente ao aumento da sua proporção no compósito, visto que a sua densidade da carepa é 5,44 g/cm<sup>3</sup> (SANCHEZ *et al.*,

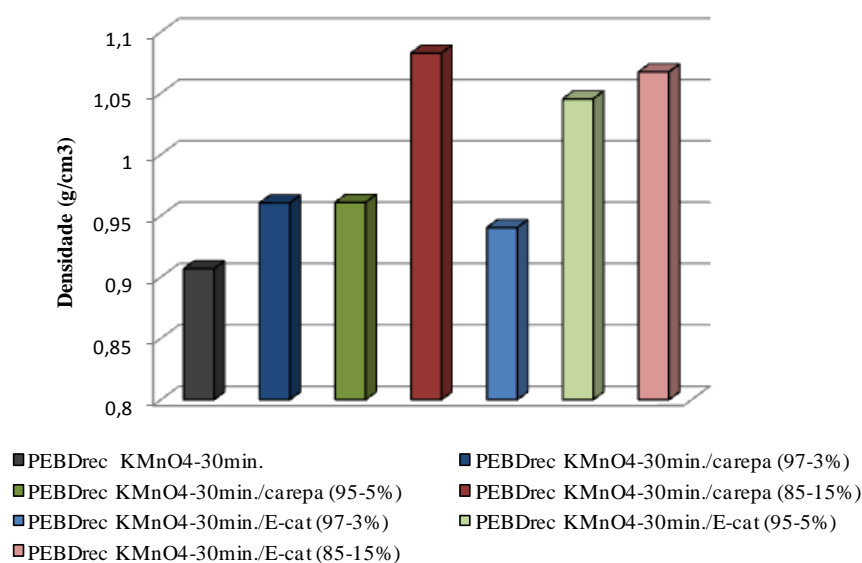
2010). Esse aumento de 13% na densidade, para as três composições, mostra que o polímero encontra-se bem interagido com a carga, independentemente da composição, atingindo um valor intermediário de densidade, provavelmente devido ao tratamento do polímero com o agente oxidante.

Os valores de densidade para os compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e misturado a carepa não corroboram com os resultados de cristalinidade obtidos a partir dos espectros de FTIR, para o compósito de PEBDrec  $H_2O_2$ /carepa (97/3%). A densidade deveria diminuir com a diminuição da cristalinidade já que a cristalização é um sinônimo de organização, ou seja, é o número de cadeias por unidade de espaço. A densidade aumentará com um incremento de cristalinidade ou vice-versa.

Para os compósitos com E-cat pode ser observado que a densidade aumentou de forma gradativa, porém em proporções menores do que para os compósitos com carepa, atingindo um valor semelhante ao da carepa e próximo a densidade do E-cat puro, para a maior proporção (15% de E-cat). Esse resultado é esperado, pois as partículas de E-cat não apresentaram boa interação com as cadeias poliméricas, influenciando na densidade do material compósito, atingindo valores mais próximos à densidade do E-cat ( $2,45 \text{ g/cm}^3$ ). Esses resultados não corroboram com os resultados de índice de cristalinidade obtidos por FTIR.

#### 4.5.2 Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com $KMnO_4$ e carepa (PEBDrec $KMnO_4$ /carepa) e PEBDrec tratado com $KMnO_4$ e E-cat (PEBDrec $KMnO_4$ /E-cat)

Na Figura 98 podemos observar, que semelhantemente aos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$ , a densidade do PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  sofreu um acréscimo pouco acentuado em relação a densidade do PEBDrec tratado. BARCELLOS e colaboradores (2009) também encontraram ganhos na redução da densidade dos compósitos na medida em que o percentual de lodo adicionado aumentava. Para eles, materiais leves promovem a economia de energia que está associada diretamente com a diminuição da massa do produto acabado (De BARCELLOS *et al.*, 2009). Esses resultados não corroboraram os resultados de índice de cristalinidade obtidos por FTIR, para o compósito de PEBDrec  $KMnO_4$ /carepa (85/15%).

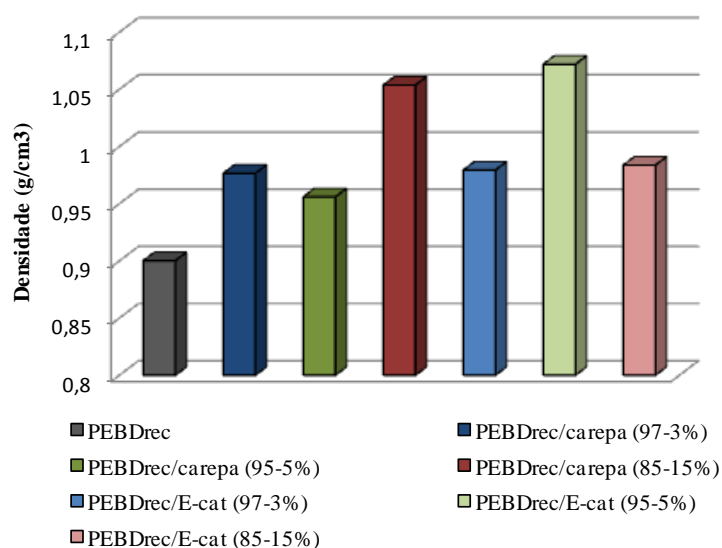


**Figura 98** - Densidades dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$ : PEBDrec  $KMnO_4$ /carepa e PEBDrec  $KMnO_4$ /E-cat

A densidade do PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  aumentou com o aumento da proporção de carepa e E-cat adicionados a matriz, porém para a carepa esse aumento se mostrou bem menos acentuado quando comparado ao PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tanto para os compósitos com carepa como para os de E-cat, a densidade se intensifica com a maior proporção de carga (15%). Esses resultados indicam que a interação entre as cargas e matriz polimérica é menor se comparado com o polímero tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com a diminuição dos vazios, observada por Sanchez e colaboradores (2010), sendo menos intensa para o PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$ . Uma diminuição gradativa nos valores de densidade foi encontrada por Martins e colaboradores (2009), para compósitos de metal duro com 10%, 15% e 20% de cobalto a partir de compósito comercial de WC-6%. Esses resultados podem apresentar características importantes para uso na construção civil, uma vez que pesquisadores da área buscam materiais mais leves para redução das cargas totais das obras (SANCHEZ *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2010).

#### 4.5.3 Densidades dos compósitos de PEBDrec não tratado e carepa (PEBDrec/carepa) e PEBDrec não tratado e E-cat (PEBDrec/E-cat)

Na Figura 99, temos os resultados de densidades para os compósitos de PEBDrec não tratado com carepa e E-cat. Semelhantemente aos resultados anteriores, não houve aumento significativo nos valores de densidade. Porém, observou-se uma irregularidade na variação dos valores de densidade dos compósitos. Para os compósitos de carepa, vemos que a adição dessa carga, em maior proporção, aumentou a densidade do material compósito. Esse resultado pode estar relacionado ao valor superior de densidade da carepa pura, que pode estar atuando como reforço na sua maior proporção, sem, contudo, apresentar maiores interações com a matriz polimérica. O mesmo pode estar acontecendo para o E-cat, devido a sua densidade original, porém a proporção e a forma das partículas de E-cat também podem estar contribuindo para a adesão entre essas partículas e a matriz. Para as duas cargas o aumento na densidade não é proporcional ao aumento da proporção da carga adicionada. Esses resultados indicam que o PEBDrec não tratado é menos impregnado pela carga do que o PEBDrec tratados com os agentes oxidantes. No entanto, esses resultados são satisfatórios quando se objetiva produzir um material estrutural mais leve (DE SOUZA *et al.*, 2009).



**Figura 99-** Densidades dos compósitos de PEBDrec não tratado: PEBDrec/carepa e PEBDrec/E-cat

#### 4.6 Comparação entre os resultados de cristalinidade por FTIR e por DRX e resultados de densidades

A Tabela 9 apresenta os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e E-cat.

**Tabela 9-** Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e E-cat.

Compósitos	Índice de cristalinidade por DRX ( $X_c$ )	Índice de cristalinidade por FTIR ( $X$ )	Densidade
PEBDrec	43,06	94,36	0,90
PEBDrec- $H_2O_2$	57,00	97,87	0,90
PEBDrec- $H_2O_2$ /carepa-97/3%	23,03	55,75	1,01
PEBDrec- $H_2O_2$ /carepa-95/5%	33,98	77,63	1,02
PEBDrec- $H_2O_2$ /carepa-85/15%	35,86	96,33	1,02
PEBDrec- $H_2O_2$ /E-cat-97/3%	21,96	95,52	0,93
PEBDrec- $H_2O_2$ /E-cat-95/5%	42,95	93,17	1,00
PEBDrec- $H_2O_2$ /E-cat-85/15%	31,99	88,15	1,02

A Tabela 10 apresenta os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  e E-cat.

**Tabela 10-** Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  e carepa; e dos compósitos de PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  e E-cat.

Compósitos	Índice de cristalinidade por DRX ( $X_c$ )	Índice de cristalinidade por FTIR ( $X$ )	Densidade
PEBDrec	43,06	94,36	0,90
PEBDrec- $KMnO_4$	40,17	94,46	0,90
PEBDrec- $KMnO_4$ /carepa-97/3%	36,68	93,67	0,96
PEBDrec- $KMnO_4$ /carepa-95/5%	34,14	94,67	0,96
PEBDrec- $KMnO_4$ /carepa-85/15%	36,93	90,72	1,08
PEBDrec- $KMnO_4$ /E-cat-97/3%	18,81	96,15	0,94
PEBDrec- $KMnO_4$ /E-cat-95/5%	40,21	102,74	1,04
PEBDrec- $KMnO_4$ /E-cat-85/15%	36,75	143,37	1,06

A Tabela 11 apresenta os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raios-X (DRX) e os índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec não tratado e carepa; e dos compósitos de PEBDrec não tratado e E-cat.

**Tabela 11-** Índices de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos através dos difratogramas de raio X (DRX) e os Índices de cristalinidade ( $X$ ) obtidos a partir dos espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos de PEBDrec não tratado e carepa; e dos compósitos de PEBDrec não tratado e E-cat.

Compósitos	Índice de cristalinidade por DRX ( $X_c$ )	Índice de cristalinidade por FTIR ( $X$ )	Densidade
PEBDrec	43,06	94,36	0,90
PEBDrec/carepa-97/3%	34,89	92,76	0,97
PEBDrec/carepa-95/5%	34,51	77,41	0,95
PEBDrec/carepa-85/15%	44,48	90,39	1,05
PEBDrec/E-cat-97/3%	37,03	95,88	0,97
PEBDrec/E-cat-95/5%	39,41	99,68	1,07
PEBDrec/E-cat-85/15%	37,90	98,22	0,98

Comparando o comportamento da adição de carepa no PEBDrec não tratado, com o PEBDrec tratado com  $H_2O_2$  e com o PEBDrec tratado com  $KMnO_4$ , observou-se que os maiores valores de cristalinidade foram encontrados nos compósitos do polímero não tratado, indicando que o tratamento químico com os agentes oxidantes diminuiu a resistência do PEBDrec frente a adição da carga, porém em maiores proporções (15%, em massa) a carepa atuou como agente nucleante, aumentando o índice de cristalinidades dos materiais compósitos, em todos os casos. Esses resultados são corroborados pelo pequeno aumento nos valores de densidade.

A adição do E-cat ao PEBDrec tratado quimicamente com  $KMnO_4$  proporcionou uma boa interação entre o polímero reciclado e a carga, até 5,0% em massa. Para maiores proporções de E-cat ocorre uma queda acentuada na resistência do material, associada a baixa dispersão das partículas da carga.

O aumento da densidade dos materiais compósitos foi pouco acentuado, em relação à densidade do PEBDrec, apesar das cargas adicionadas ao polímero possuírem valores altos de densidade. No entanto, esse pequeno aumento da densidade dos compósitos variou de acordo com os valores de cristalinidade do material resultante, o que era esperado.

## 4.7 Absorção de Água

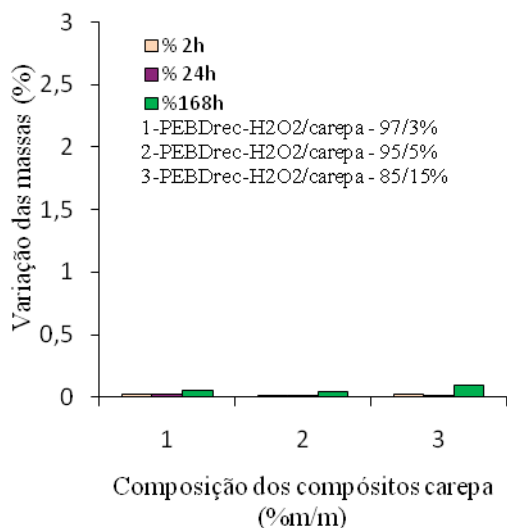
### 4.7.1. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com $H_2O_2$ (PEBDrec $H_2O_2$ )

As Figuras 100 e 101 apresentam os dados de absorção de água pelos materiais compósitos de PEBDrec  $H_2O_2$ /carepa e PEBDrec  $H_2O_2$ /E-cat, em diferentes composições.

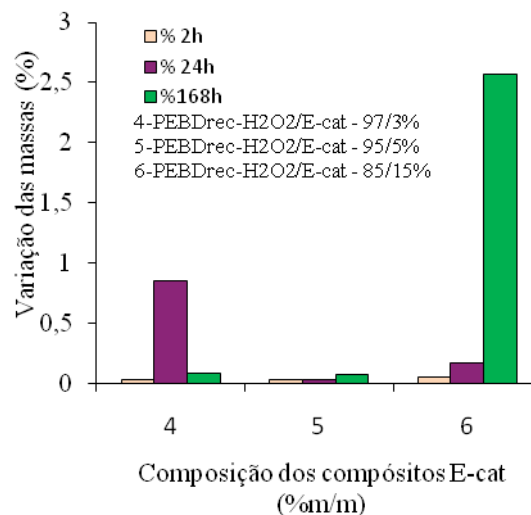
Podem ser visto pelos gráficos de absorção de água dos materiais compósitos, que os materiais contendo carepa (Figura 100) variaram muito pouco de massa, em todos os tempos de análise (média de 0,06%). Esses resultados podem estar relacionados tanto com a menor afinidade da carepa e do polietileno pela água, quanto pela alteração da estrutura cristalina do polímero, devido a possíveis interações entre as partículas de carepa e a matriz polimérica, dificultando a absorção de água.

Pela Figura 101 observa-se que os compósitos de E-cat (97/3 e 85/15%) absorveram mais água, quando comparados aos compósitos contendo carepa, devido às propriedades adsorventes do E-cat. No entanto, para o compósito PEBDrec  $H_2O_2$ /E-cat (95/5%) a variação

de massa, nos três tempos de experimento, foi bem pequena. Esse resultado confirma os resultados de DRX, em que o compósito de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, nessa composição, pode ter apresentado uma boa dispersão e contribuído para a melhor organização das cadeias de polietileno, e conseqüentemente diminuído a absorção de água.



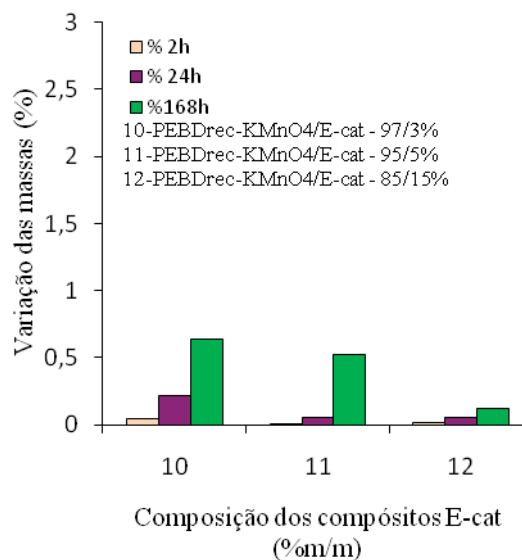
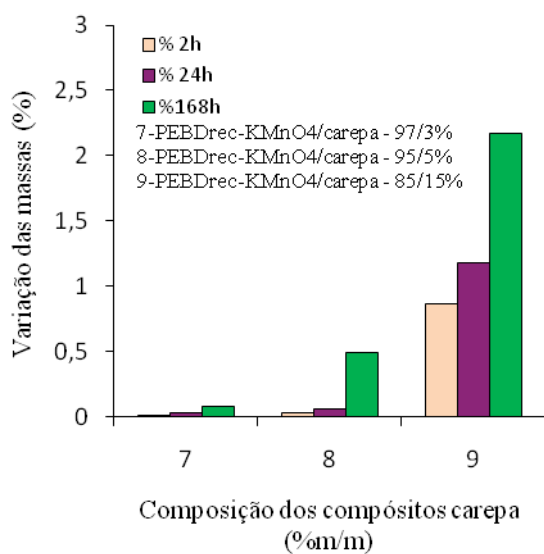
**Figura 100** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carepa, em diferentes composições.



**Figura 101** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/E-cat, em diferentes composições.

#### 4.7.2. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec Tratado com KMnO<sub>4</sub> (PEBDrec KMnO<sub>4</sub>)

As Figuras 102 e 103 apresentam os dados de absorção de água pelos materiais compósitos de PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/carepa e PEBDrec KMnO<sub>4</sub>/E-cat, em diferentes composições.



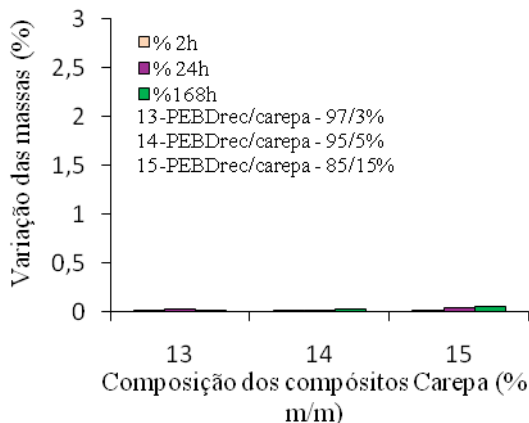
**Figura 102** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, em diferentes composições.

**Figura 103** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, em diferentes composições.

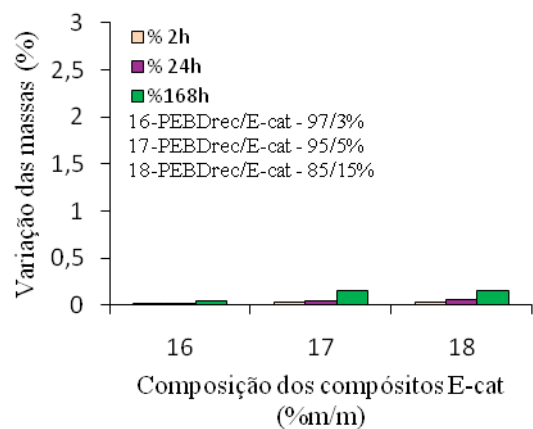
Analisando os gráficos das Figuras 102 e 103 pode-se verificar que os compósitos contendo carepa absorveram mais água do os compósitos contendo E-cat, que apresenta propriedades adsorventes. Acredita-se que a absorção de água pelos materiais compósitos foi influenciada pela composição do material, em massa, pelas interações ocorridas entre as moléculas dos materiais inorgânicos e as cadeias poliméricas tratadas e pelo tamanho das partículas. Essa conclusão pode ser constatada pela Figura 102 onde o compósito de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /carepa, na composição 85/15%, apresentou um aumento bastante significativo de absorção de água nos tempos analisados (média de 1,5%), quando comparado com as outras composições. Esse resultado confirma o limite da proporção de material metálico na composição do compósito que possa auxiliar nas propriedades do material polimérico. Porém, na Figura 103 pode ser verificado que o compósito de PEBDrec  $\text{KMnO}_4$ /E-cat, na mesma proporção, absorveu uma quantidade muito menor de água (média 0,1%), nos tempos analisados. Esse resultado muito provavelmente está relacionado com as interações existentes entre as partículas de E-cat e a matriz de polietileno tratado com o agente oxidante permanganato e também relacionado com o tamanho das partículas de E-cat.

#### 4.7.3. Absorção de Água dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado

As Figuras 104 e 105 apresentam os dados de absorção de água pelos materiais compósitos de PEBDrec/carepa e PEBDrec/E-cat, em diferentes composições. Observa-se que para os compósitos de PEBDrec não tratado obtiveram uma baixa absorção de água, menor que 0,5% em todo tempo de exposição. Os compósitos de E-cat absorveram mais do que os compostos de carepa, esse resultado já era esperado devido a estrutura porosa das partículas de E-cat. Em comparação aos compósitos de PEBDrec tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com  $\text{KMnO}_4$ , observa-se que os compósitos de PEBDrec não tratado apresentaram uma menor absorção. Esses resultados devem estar relacionados com a modificação da estrutura apolar do polímero na presença dos agentes oxidantes, o que conferiu aos compósitos uma maior afinidade pela água.



**Figura 104** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec/carepa, em diferentes composições.



**Figura 105** – Gráfico de Absorção de água dos compósitos de PEBDrec /E-cat, em diferentes composições.



## **4.8 Propriedades mecânicas**

Esses ensaios foram direcionados para a avaliação da resistência ao impacto dos compósitos obtidos, frente ao tratamento químico pelo qual o PEBDrec foi submetido e a influência da adição das cargas no polímero, tendo como referencial, os compósitos de PEBDrec não tratado. Neste ensaio não foi obtido valores de resistência ao impacto para o PEBDrec puro, devido a perda de grande parte do material fornecido, devido a problemas mecânicos ocorridos durante o processamento no plastógrafo.

### **4.8.1 Resistência ao impacto**

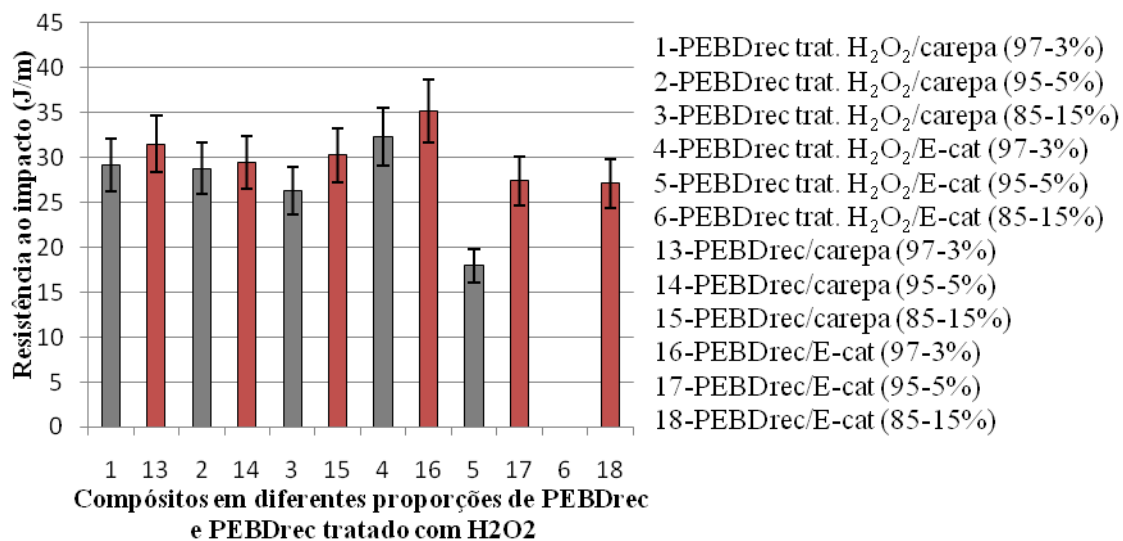
Martins e colaboradores (1999) reportaram que altos níveis de rigidez e resistência mecânica, ao lado de grande resistência ao impacto, são qualidades conflitantes, embora muito importantes para o desenvolvimento satisfatório de materiais poliméricos.

De acordo com Mano (1991) e Coutinho e colaboradores (2003), o PEBD apresenta alta resistência ao impacto sofrendo deformação, sem quebra. No entanto, Harper (1996) demonstrou que quando reciclado adequadamente, o polietileno de alta densidade (PEAD) pode manter as propriedades mecânicas e de fluxo preservadas, porém, pode apresentar diminuição de suas propriedades de impacto e de degradação ambiental.

Ao comparar as propriedades dos diferentes tipos de polietileno, Coutinho e colaboradores (2003) mencionaram que as propriedades mecânicas desses polímeros sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação.

#### **4.8.1.1 Resistência ao impacto dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os resultados obtidos para a resistência ao impacto Izod dos compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a carepa e o E-cat estão apresentados na Figura 106. A incorporação das cargas na matriz polimérica alterou a resistência à fratura, dos compósitos, em relação ao tipo e a composição da carga, fato que ocasionou a quebra sem deformação dos corpos de prova durante as análises.



**Figura 106** – Gráfico de Resistência ao impacto dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a carepa e o E-cat, em diferentes composições.

Pode ser observado que a resistência a impacto foi maior para os compósitos constituídos de menores proporções (3%) de carepa e de E-cat e diminuiu com o aumento da proporção das cargas. Esses resultados podem estar relacionados à maior dispersão da carga incorporada à matriz polimérica, quando adicionada em menores proporções. À medida que se aumenta a quantidade da carga pode estar havendo maior segregação da fase dispersa, acarretando na diminuição da resistência ao impacto. Essa variação de comportamento também pode estar relacionada à indução à cristalinidade apresentada por essas cargas, tornando esses materiais mais rígidos. De acordo com Hillig e colaboradores (2008), a cristalinidade tem uma pequena influência nas propriedades de impacto.

Para o compósito de PEBDrec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ E-cat, composição de 85/15% a fratura foi intensa e a energia não pode ser registrada em nenhum dos corpos de prova, nas condições de ensaio. Os resultados obtidos indicam que o tratamento com o agente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuiu a resistência dos compósitos quando comparados aos compósitos de PEBDrec não tratado. Essa diminuição foi mais intensa na presença do E-cat, muito provavelmente devido a morfologia das partículas. Finkler e colaboradores (2005) observaram uma diminuição semelhante na presença de agentes compatibilizantes em compósitos de polietileno de alta densidade e fibras têxteis. Eles atribuíram essa diminuição a falta de adesão entre os componentes matriz-fibra-compatibilizante.

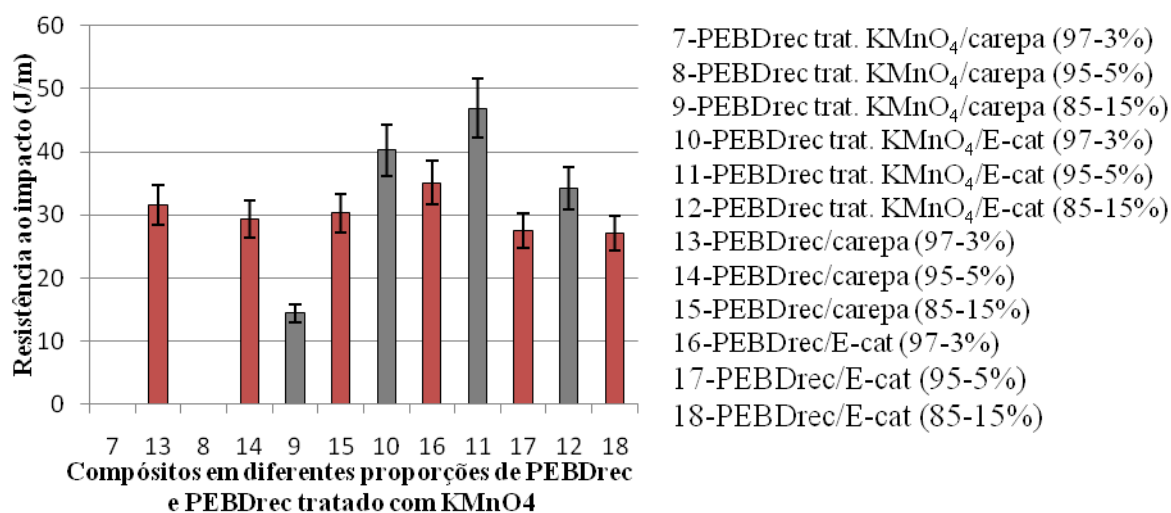
Nessa pesquisa, a consequência da atuação do agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na morfologia do PEBDrec e na adesão entre carga e matriz pode ter resultado na diminuição da resistência ao impacto desses materiais compósitos. Além disso, podemos sugerir que as cargas em presença do polímero tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agem como propagadoras de energia, ocasionando a quebra. Hillig e colaboradores (2006) observaram a diminuição dos valores de resistência ao impacto com a adição de serragem em compósitos de polietileno de alta densidade reciclado e serragem de *pinus*.

#### 4.8.1.2 Resistência ao impacto dos Materiais Compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com $\text{KMnO}_4$

Os resultados obtidos para a resistência ao impacto Izod dos compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  com a carepa e o E-cat estão apresentados na Figura 107. Para os compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  os corpos de prova das amostras dos compósitos constituídos de 3 e 5% de carepa mostraram-se extremamente frágeis no ensaio de resistência à impacto, apresentando fratura intensa, não havendo registro da energia gasta. Os compósitos constituídos de 15% de carepa também apresentaram uma resistência muito baixa quando comparado aos compósitos de PEBDrec sem tratamento e PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses resultados indicam que o tratamento do polímero com  $\text{KMnO}_4$  provocou a diminuição da resistência dos compósitos de carepa. Resultados semelhantes de redução da resistência ao impacto com a adição de agentes compatibilizantes foram encontrados por Correa e colaboradores (2003), no desenvolvimento de compósitos de polipropileno modificado com anidrido maleico e farinha de madeira.

Para os compósitos de E-cat, observou-se o aumento da resistência ao impacto em comparação aos compósitos de PEBDrec sem tratamento e PEBDrec tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses resultados podem estar relacionados à maior interação observada nas análises de microscopia dos compósitos de PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4/\text{E-cat}$  onde as partículas do E-cat encontram-se mais interagidas e melhor distribuídas, preenchendo os vazios da matriz polimérica, absorvendo a energia nessas regiões impedindo a propagação da quebra, fazendo com que o material apresente maior resistência ao impacto. Resultados semelhantes foram observados por Hillig e colaboradores (2008) em compósitos de polietileno de alta densidade e serragem de madeira. Pellicano e colaboradores (2009) também observaram aumento da resistência ao impacto com adição de carga de amido em seus compósitos.

Nota-se que o tratamento químico submetido ao polímero reciclado confere uma maior interação ao material compósito, porém uma menor resistência do produto final.



**Figura 107** – Gráfico de Resistência ao impacto dos materiais compósitos de PEBDrec não tratado e PEBDrec tratado com  $\text{KMnO}_4$  com a carepa e o E-cat, em diferentes composições.

## 5 CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados chegou-se as seguintes conclusões:

- A presença de bandas de absorção características dos compostos aromáticos presente nos espectros de FTIR do polietileno reciclado indica ser ele um material composto por muitos aditivos e até mesmo, resíduos de outros materiais poliméricos como PET e poliestireno;
- A submissão do PEBDrec aos agentes oxidantes provocou um aumento nos índices de carbonila e vinila do polímero, indicando que houve uma forte oxidação das cadeias poliméricas;
- O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi mais eficaz na oxidação do PEBDrec e também dos aditivos nele presente, em comparação ao  $KMnO_4$ , porém esse agente oxidante necessita de maior tempo em contato com o polímero para iniciar a oxidação das cadeias;
- Após a exposição aos agentes oxidantes, o PEBDrec passou a apresentar em sua estrutura, mais dois picos de difração, relacionados a estrutura cristalina monoclinica do polietileno, mais intensos para o PEBDrec tratado com  $H_2O_2$ , favorecendo ao aumento da cristalinidade, devido a produtos de oxidação que agem como agentes nucleantes;
- O aumento da cristalinidade relacionado ao aumento do tempo de exposição do PEBDrec ao agente oxidante  $H_2O_2$ , indica que o tratamento químico conferiu uma maior resistência ao polímero;
- A diminuição da cristalinidade relacionada ao aumento do tempo de exposição do PEBDrec ao agente oxidante  $KMnO_4$ , indica a possível cisão das cadeias, acarretando em um material menos resistente;
- O tratamento químico oxidativo diminuiu a resistência térmica do PEBDrec, e essa diminuição foi mais acentuada na presença do  $H_2O_2$ ;
- Os resultados de massa específica real dos materiais res, indicaram ser eles, materiais efetivamente densos e com uma elevada resistência térmica;
- Os maiores valores de cristalinidade foram apresentados pelos compósitos do polímero não tratado, indicando que o tratamento diminuiu a resistência do PEBDrec frente a adição da carga, porém em maiores proporções, a carepa atuou como agente nucleante. Esses resultados são corroborados pelo pequeno aumento nos valores de densidade;
- A adição de E-cat ao PEBDrec tratado com  $KMnO_4$  quando comparado ao compósito com PEBDrec não tratado e com PEBDrec tratado com  $H_2O_2$ , mostra que o tratamento do polímero com  $KMnO_4$  proporcionou uma boa interação do PEBDrec e a carga, porém para maiores proporções de E-cat ocorre uma queda acentuada na resistência do material compósito, associada a baixa dispersão das partículas da carga;
- Os materiais compósitos apresentaram um aumento da densidade pouco acentuado, em relação ao polímero tratado, não sendo proporcionalmente influenciado pelos valores de densidade das cargas puras adicionadas, as quais possuem valores altos;
- A partir das análises de MEV foi possível observar que o agente oxidante  $KMnO_4$  foi mais eficaz no aumento da compatibilidade entre o polímero e o E-cat, enquanto que o agente oxidante  $H_2O_2$  atuou mais fortemente no aumento da compatibilidade entre o polímero e a carepa;

- As análises de absorção de água mostram que os compósitos de PEBDrec não tratado apresentaram uma menor absorção de água, indicando que o tratamento químico foi eficaz na modificação da estrutura do polímero, deixando sua superfície com maior polaridade, e conferindo aos compósitos uma maior afinidade pela água;
- Os resultados de TGA, no entanto, mostram que o tratamento químico diminuiu a resistência térmica dos compósitos, possivelmente devido a cisão das cadeias poliméricas, o que pode limitar a aplicação desses materiais;
- Os resultados de resistência ao impacto mostram que o tratamento oxidativo diminuiu a flexibilidade, tornando esses mais rígidos, devido a possível interação entre a matriz polimérica e as cargas, favorecida pelo tratamento químico.

De maneira geral, o tratamento químico oxidativo aumentou a compatibilidade da carepa em relação ao  $H_2O_2$  e do E-cat em relação ao  $KMnO_4$ , mas a obtenção de um material mais resistente só foi possível a partir do polímero não tratado, o que leva a pensar em uma tentativa de diminuir a intensidade da oxidação, talvez com uma menor concentração do agente oxidante ou trabalhando com os menores tempos de exposição do polímero ao agente oxidativo. A baixa resistência térmica e a alta cristalinidade limitam a aplicação dos materiais compósitos obtidos a partir de PEBDrec tratado com agentes oxidantes. Porém, para a aplicação na construção civil o material mais apropriado seria o compósito de PEBDrec não tratado.

## 6 SUGESTÕES

Diante dos resultados encontrados, propõem-se como sugestões:

- Realizar a confecção dos compósitos utilizando o polietileno tratado com os agentes oxidantes em menores tempos de exposição (10 e 20 minutos) avaliando suas propriedades;
- Realizar os ensaios mecânicos de Resistência à Tração, Resistência à Flexão e Resistência à compressão avaliando a influência do tratamento e da inserção das cargas nos compósitos
- Avaliar a aplicação desses compósitos na construção civil como materiais de revestimentos;
- Realizar o ensaio de lixiviação das placas confeccionadas a partir de cada compósito;
- Realizar um levantamento das características dos materiais poliméricos empregados como materiais de revestimento na construção civil, comparando suas propriedades e características com as dos materiais confeccionados nesse trabalho.

## **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 10004 - Classificação de Resíduos*, 61 páginas Rio de Janeiro, 2004.

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, v.27, n.4, p. 315-319, 2004.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.

ALMEIDA, E. de. **Potencial de utilização do resíduo “carepa de aço” na fabricação de blocos de concreto**. 2009, 97f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e desenvolvimento) Centro universitário UNIVATES.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29, p. 2625–2643, 2009.

ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento Balístico de Compósito de Polietileno de Altíssimo Peso Molecular: Efeito da Radiação Gama. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.2, p.105-111, 2004.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D570** – “Standard Test Methods for Water Absorption of Plastics”, 2010.

ARAÚJO, E. M; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D. & BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matriz polimérica de polietileno e nylon 6. Parte 1: Comportamento mecânico. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.16, n.1, p.38, 2006.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos**. 22. Ed. Viçosa: Ed UFV, 189 p, 2007.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M. & MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. *Rev. Eletrônica de materiais e processos*, v.1, n.1, p.50, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M; MELO, T. J. A & ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: Comportamento de inflamabilidade. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.17, n.2, p.104, 2007.

BARCELLOS, I. O.; SOUZA, A. C. de S.; SELKE, A. E. Incorporação de Lodo Industrial em Compósitos de Resina Poliéster. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, n. 2, p.155-159, 2009.

BARCELLOS, I. O.; SOUZA, A. C. de. & SELKE, A. E. Incorporação de lodo industrial em compósitos de resina poliéster. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 2, p. 155-159, 2009

BECKER, M.R. **Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade**. 2002, 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BERTAN, F. M.; MONTEDO, R. K.; FLORIANO, F. J.; PICOLLI, R. Reaproveitamento de resíduo da indústria siderúrgica na fabricação de cerâmica vermelha. *In*: Congresso Brasileiro de cerâmica, 51º, 2007, Salvador, BA. **Anais Salvador**, 2007.

BERTUOLI, P. T.; HILLIG, É.; CRISTANI, M. C.; ZENI, M. Propriedades mecânicas de compósitos confeccionados com HDPE e diferentes tipos de serragem de madeira em misturador termocinético. *In*: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais Foz do Iguaçu**, PR, 2006.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p. 256-260, 2005.

BUZETO F. A.; CAMPOS, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. *In*: Congresso conamet/sam, 2004. **Anais do Congresso conamet/sam**, 2004

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico**. 138 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

CÁCERES, C.A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.1, p. 79-84, 2009.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering an introduction**. New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1991.

Canaverolo Jr., S. V. - **“Técnicas de Caracterização de Polímeros”**, Artliber, São Paulo 2003.

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. 2007, 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

CARVALHO, A. T.; CARVALHO, R. A. M.; SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R.; ASSIS, O. B. G. Tratamento de grãos por técnica de plasma a frio. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. n.28, p.22-25, 2002.



CARVALHO, G. M. X. de.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.2, p. 98-103, 2007.

CASTRICUM, H. L.; YANG, H.; BAKKER, H.; VAN DEURSEN, J. H. A study of .milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene, **Materials. Science Forum**, v.235-238, p.211-216, 1997.

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement & Concrete Composites**. v.26, p. 657–664, 2004.

CORRALES, T.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; ALLEN, N.S.; FONTAN, E. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, p.213–224, 2002.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P. & NEVES, S. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, n.3, p.154, 2003.

COSTA, T.H.C.; FEITOR, M.C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O<sub>2</sub> a baixa pressão. **Revista Matéria**, v.13, n.1, p. 65-76, 2008.

COSTA, T.H.C.; **Modificação superficial de filmes de poliéster usando plasma a baixa temperatura**. 2006, 89 f. Dissertação ( Mestrado em Ciências e Engenharia de materiais). Universidade Federal do Rio Grande do norte.

COUTINHO, F.M.B.; Mello, I.L.; Maria L.C. de S. – Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.1 - 13, 2003.

CUNHA, A. F. **Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos**. 2006, 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto.

CUNHA, A. F. da.; FILHO, G. de. A.; JÚNIOR, A. M.; GOMES, O. C. B.; ASSIS, P. S. Aspectos técnicos da utilização da carepa gerada em processos siderúrgicos e tratada por desagregação ultra-sônica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.3, n.2, p.1-5, 2006.

CUNHA, A. F. da.; MOL, M. P.G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **Metalurgia & materiais, REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v.59, n.1, p. 111-116, 2006.

DAVIDOVITS, J. Synthetic Mineral Polymer Compound of Silicoaluminates Family and Preparation Process. **US Patent** 4.472.199 (18 Set 1984)

DENAULT, J.; VU-KHANH, T. Role of Morphology and Coupling Agent in Fracture Performance of Glass Filled Polypropylene. **Polymer Composite**, vol. 09, nº 05, 360-367, 1988

*apud* SUZUKI, K. C. **Investigação do Uso de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular como Matriz em Compósitos Reforçados com Fibra de Vidro**. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009

DRUMONND, A. L. **Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de Baru- Síntese e caracterização**. 2008, 63 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília.

EISINGER, A. Pisos e Revestimentos Industriais - Reconhecimento de sua Importância. **Revista PI - Pisos Industriais**, Brasil, Ano 1, n.0, 2003.

ESPOSITO, A. R.; LUCCHESI, C.; FERREIRA, B. M. P.; DUEK, E. A. R. Estudo da Interação Células Vero/PLGA após a Modificação da Superfície por Plasma de Oxigênio. **Revista Matéria**, v.12, n.1, p.164 – 172, 2007.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Revista Quim. Nova**, v.27, n.5, p.798-806, 2004.

FÁVARO, S. L.; LOPES, M. S.; OLIVEIRA, F. & RADOVANOVIC, E. Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com fibras de sisal e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas. *In*: CBECIMAT-Congresso brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17°. 2006, Paraná, Brasil. **Anais Parana, BR**.

FAY, L. **Aproveitamento de Resíduos Siderúrgicos para Fabricação de Elementos Construtivos para Alvenaria na Construção Civil**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. & RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química nova**, v.29, n.4, p. 674, 2006.

FEITOR, M. C.; COSTA, T. H. de C.; COSTA, T. C. C.; ALVES Jr, C. Caracterização da molhabilidade de tecidos 100% poliéster, tratados por plasma, através do teste de arraste vertical. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17°, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR.2006, p. 8633-8644.

FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.3, p.171-175, 2005.

FOOK, M.V.L.; APARECIDA, A.H.; MARCELINO, A.C.B.; MEDEIROS, K.M.; GUASTALDI, A.C. Desenvolvimento de técnica de modificação da superfície do PEUAPM para deposição biomimética de apatita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n.1, p.33-41, 2007.

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

GALEMBECK, F - Superfícies de Polietileno, suas características e sua adesão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Nov./Dez., (1991).

GALEMBECK, F. Modificação de superfícies de polímeros com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Química nova**. 1978  
GARCIA, J.; BRITO, J. Exigências funcionais e requisitos dos revestimentos de pisos industriais. In: Encontro Nacional sobre Qualidade e Inovação na Construção. Lisboa. LNEC, 2006. Disponível em: <<http://www.maxit.pt/media/12/Garcia.pdf>>.

GARCIA, J.; BRITO, J. Sistema de inspeção e diagnóstico de revestimentos de piso industriais. In: 1º Congresso de argamassas de construção, Lisboa, Portugal. 2005. **Anais do 1º Congresso de argamassas de construção**, Lisboa, Portugal. 2005.

GEORGE, J.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. **Composites Science Technology**, v.58, p. 1471-1485, 1998.

GUILHERMINO, R. L. **Estudo de laboratório de um resíduo catalisador de equilíbrio para utilização em alvenaria na construção civil**. 2008, 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**. 2004, 165 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área Engenharia de Materiais, Setor de Tecnologia) - Universidade Federal do Paraná.

HABERHAUER, G., RAFFERTY, B. STREBL, F. & GERZABEK, M.H. Comparison of the Composition of Forest Soil Litter Derived from Three Different Sites at Various Decompositional Stages using FTIR Spectroscopy. **Geoderma**, v. 3, n. 83, pp. 331-342, 1998.

HARPER, C. A., Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, 3<sup>rd</sup> ed. New York, MacGraw Hill, 1996, 677p *apud* HILLIG, E.; FREIRE, E.; CARVALHO, G. A.; SCHNEIDER, V. E.; POCAI, K. Modelagem de Misturas na Fabricação de Compósitos Polímero-Fibra, Utilizando Polietileno e Serragem de *Pinus sp*. **Ciência Floresta**, Santa Maria, v. 16, nº 03, 343-351, 2006.

HILLIG, E.; FREIRE, E.; CARVALHO, G. A.; SCHNEIDER, V. E.; POCAI, K. Modelagem de misturas na fabricação de compósitos polímero-fibra, utilizando polietileno e serragem de *Pinus sp*. **Revista Ciência Florestal**, v.16, n.3, p.343-351, 2006.

HILLIG, E.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z. & ZATTERA, A. J. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **R. Árvore**, v.32, v.2, p.299, 2008.

ISLABÃO, G.I. **Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar com Polietileno Linear de Média Densidade para Rotomoldagem**. 2005, 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

JOO, Y.L.; HAN, O.H.; LEE, H.-K. & SONG, J.K. Characterization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nascent Reactor Powders by X-Ray Diffraction and Solid State NMR, **Polymer**, v.41, p.1355-1368, 2000.

JOSÉ, N. M. & PRADO, L. A. S. A.; Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quim. Nova**, v.28, n.2, p.281-288, 2005.

KUMANAYAKA, T.O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n.4, p.672-676, 2010.

KUMANAYAKA, T.O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n.4, p.672-676, 2010.

KURUVILLA, J.; SABU, T.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer** v.37, n.23, p.5139-5149, 1996.

LAZZARINI, R. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M.F. Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.5, n.1, p.41-47, 1995.

LODI, P. C.; ZORNBERG, J. G & BUENO, B. S. Degradação de geomembranas de polietileno de alta densidade (HDPE) após exposição à intempérie e lixívia. **Revista Iberoamericana de polímeros**, v.1, p. 145, 2010.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. – **Introdução á Polímeros**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 2004, 2º edição revista e ampliada, pag 93.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. – **Polímeros como materiais de Engenharia**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991, 1º edição, pag 16.

MARASCHIN, N. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. John Wiley & Sons, Inc, v.2, p. 412-441, 2002.

MARCONDES, A. R. **Modificação das Propriedades Mecânicas do Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio**. 2005, 173 f. Tese ( Mestrado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, SP.

MARTINS, A. F.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Produtos Poliolefinicos Reciclados com Desempenho Superior aos Materiais Virgens Correspondentes, **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Out/Dez, 1999

MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. 158 f, 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná.

MARTINS, V.; RODRIGUES, W. C. & SCHAEFFER, L. Obtenção eficaz de compósito de metal duro através de balanço de massa. *In*: Congresso Anual da ABM, 64º, 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil. **Anais** Belo Horizonte, MG, Brasil

MATHIAS, I. **Funcionalização do PEUAMM com Anidrido Maleico via Moagem de Alta Energia**. 2010, 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

MENDES, L. H.; SINÉZIO, J. C. C. Efeitos do tratamento corona em filmes de poliéster. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6, 2005, Unicamp/FEQ. **Anais** Unicamp/FEQ, 2005.

MILAGRES, E. G.; VITAL, B. R.; LÚCIA, R. M. D.; PIMENTA, A. S. Compósitos de partículas de madeira de *eucalyptus grandis*, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades. **Revista Árvore**, v.30, n.3, p.463-470, 2006.

MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; CAMERINI, A. L.; PETRUCCI, L. J. T.; D'ALMEIDA, J. R. M. Propriedades de Compósitos de Tecido de Juta Descartado Reforçando Matriz de Polietileno Reciclado. **Revista Matéria**, v.11, n.4, p.403-411, 2006.

MORAES, J. H.; MACIEL, H. S.; DUTRA, J. C. N.; MELLO, S. A. C.; SOARES, A. S. da S.; MASSI, M. Modificação superficial de borracha EPDM por plasma: estudo comparativo sobre a ação de diferentes gases. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR. 2006, p. 8623-8632.

MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; GONÇALVES, M. L. A.; CERQUEIRA, W. V.; TEIXEIRA, M. A. T. Avaliação por análise térmica de resíduo de destilação de petróleo e catalisador usados na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado. *In*: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador. **Anais** Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

MUCCILLO, R. C. S. T., **Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas**. 156 f, 2009. Tese (Doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MULINARI, D. R. **Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico dos Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reforçados com Fibras de Celulose do Bagaço de Cana de Açúcar**, Tese (Doutorado) em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá. 2009

MUNARO, M., **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.

NUNES, E. C. D.; BABETTO, A. S.; AGNELLI, J. A. Correlação entre o comportamento termoxidativo do Polipropileno de baixa densidade (PEBD) e o tipo de tratamento superficial do Negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, abr/jun-1997.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. New York : Ed. John Wiley-Interscience .1991, fourth edition, cap.3, pag 301-302.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F.; Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, n.50, p. 75-80, 2004.

PARENTE, R. A. **Elementos estruturais de plástico reciclado**. 2006, 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de estruturas) - Universidade de São Paulo.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. M. & VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia, tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 1 Ed, 46p, 2010.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W. & AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 212-217, 2009.

PÉREZ, C. J.; CASSANO, G. A.; VALLÉS, E. M.; FAILLA, M. D.; QUINZANI, L. M. Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide. **Polymer**, v.43, p.2711-2720, 2002.

PINHEIRO, I. G.; VALLE, J. A. B.; LIRA, J.; PELEGRINI, M. Bancos de jardim e revestimentos de pisos construídos com placas fabricadas a partir de resíduos sólidos de uma indústria de papel reciclado – aspectos Tecnológicos e ambientais. **Revista de estudos ambientais**, v.10, n. 2, p. 54-63, 2008.

PINTO, D. V. B. S.; REZENDE, L. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; MAGALHÃES, J. DE B.; DINIZ, M. F. Cura de poliuretanos à base de PBLH em presença de agente de ligação poliamínico. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR.2006.

PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; DIAS FILHO, N. L.; VECCHIA, G. D. Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi Dgeba/ Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, v.10, n.2, p.317 – 330, 2005.  
**Polímeros: ciência e tecnologia**, v.15, n.4, p.256, 2005.

RADTKE, L.; MAHLMANN, C. M.; RODRÍGUEZ, A. L. Compósitos de matriz de polietileno da baixa densidade reciclado reforçado com resíduo de embalagens cartonadas. *In*: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais Belo Horizonte, MG, 2007**.

REDIGHIERI, K. I. & COSTA, D. A. da. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.1, p. 5-11, 2008.

REDIGHIERI, K. I. **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. 84 f, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

REZENDE, M. C. Fractografia de compósitos estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.3, 2007.

ROCHA, M. F. G. **Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho**. 2006, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais.

RONCOLATTO, R. E. **Redução de emissões gasosas em fcc usando aditivos ao catalisador**. 239 f, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; SABINO NETTO, A. C., Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n. 3, p. 262-269, 2008

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V. & SANCHEZ, C. G. Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. xx, nº x, p. xx-xx, 2010.

SANDER, M. M., Estudo da Ação Plastificante de Polímero Obtido à Partir de Ácido Oléico, em Matriz de Polipropileno e Polietileno. 39 f, 2010. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, A. L. R.; KOSTOV, K. G.; HONDA, R. Y.; MOTA, R. P.; KAYAMA, M. E.; ALGATTI, M. A. Modificação superficial de polímeros comerciais em descarga com barreira dielétrica a pressão atmosférica. *In: XXX CBRAVIC – Campos do Jordão, SP, 2009. Anais Campos do Jordão, SP.*

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.5, p. 307-312, 2004.

SANTOS, L. C. O. **Aplicação do Processo de KDD a um Ambiente Industrial**. 2007, 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) Universidade Federal de Minas Gerais.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. 2002, 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas.

SERAFIM, C. L.; CAPUDI, E.; GONDAK, M.O. & DE ARAÚJO, M. S. Desenvolvimento de compósito de epóxi e pó de alumínio para usinagem. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais** Foz do Iguaçu: UTFPR/DAMEC, 2006, p. 2859-2870.

SHENT, H.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. **Resources, Conservation and Recycling** 25 p.85–109, 1999.

SILVA, S. da; KUNITA, M. H.; MUNIZ, E. C.;RUBIRA, A. F.Modificação de superfície polimérica para obtenção de compósitos eletricamente condutores. *In: Encontro Anual de Iniciação Científica*. Maringá/PR, 11, 2002. **Anais** Universidade Estadual de Maringá, 2002.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.L. e MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5º ed. Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1994.

SPINACÉ, M. A. da S.; PAOLI, M. A. de. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química nova**, v.28, n.1, p.65-72, 2005.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de Fcc e carvão ativado em pó**. 2008, 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná,Pr.

STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability** ,v.86, n.1, p.1–9, 2004.

SU, N.; FANG, H.; CHEN, Z.; LIU, F. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**. v.30, p.1773-1783, 2000.

TEIXEIRA, D. E.; MOREIRA, J. M. M. A. P.; COSTA, A. F da. Confecção de composto de madeira-plástico utilizando resíduos de eucalyptus grandis hill ex maiden e polietileno de baixa densidade (PEBD). **Floresta e Ambiente**, v.9, n.1, p.72-80, 2002.

TOREM, M.; LAM, Y. L.; ALVARENGA, C. Soluções Catalíticas para Aplicações de Fronteira no Processo de FCC. **FCC em revista**. v.45, p. 6-14, 2005.

TORRES, G. B.; SINÉZIO, J. C. C. Tratamento corona e medidas de ângulo de contato em embalagens poliméricas pós-consumo. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Unicamp, 6, 2005. **Anais** Unicamp, 2005.

VALLIM, M.R- **Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6**. 2007, 95 f. Tese (Doutorado em química) Departamento de físico-química da Universidade Estadual de Campinas.

VASCONCELLOS, A. S.; STOCKER, C. H. F.; NETO, R. B. Adesão de Polipropileno Foto-Oxidado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Jan/Mar-1997.



WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica Uma nova abordagem sobre a interpretação de dados experimentais da análise termo-mecânica.** 2002, 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Paraná.

ZERBI, G.; GALLINO, G.; DEL FANTI, N.; BAINI, L. Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infrared spectroscopy. **Polymers**, v.30, n.12, p.2324-2327, 1989.