

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
LOUISE MARIANO RUIZ SILVA

**RESÍDUO DE POLIETILENO RETICULADO (XLPE) COMO MODIFICADOR DE  
IMPACTO EM POLIPROPILENO**

São Bernardo do Campo

2018

LOUISE MARIANO RUIZ SILVA

**RESÍDUO DE POLIETILENO RETICULADO (XLPE) COMO MODIFICADOR DE  
IMPACTO EM POLIPROPILENO**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Orientado pelo Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

São Bernardo do Campo

2018

Ruiz Silva, Louise Mariano.

Resíduo de Polietileno Reticulado (XLPE) como Modificador de Impacto em Polipropileno / Louise Mariano Ruiz Silva. São Bernardo do Campo, 2018.

132 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. XLPE. 2. Polipropileno. 3. EPM. 4. Reciclagem. I. Cornelius Bonse, Baltus, orient. II. Título.

**Aluno:** Louise Mariano Ruiz Silva

**Matrícula:** 216119-8

**Título do Trabalho:** Resíduo de polietileno reticulado (XLPE) como modificador de impacto em polipropileno.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**Orientador:** Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

**Data da realização da defesa:** 26/02/2018

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo, 26 / 02 / 2018.

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse Ass.: \_\_\_\_\_

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Martinelli Catelli de Souza Ass.: \_\_\_\_\_

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edilene de Cássia Dutra Nunes Ass.: \_\_\_\_\_

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

**VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE  
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Este trabalho é dedicado a todos que amam pesquisa, se interessam em desenvolver novas tecnologias e se preocupam com o meio ambiente.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui com saúde e muita alegria.

Agradeço aos meus pais e minha irmã que sempre me incentivaram em fazer o meu melhor e me fazem enxergar meus potenciais e capacidades.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Baltus Bonse pelas orientações dadas, proveitosas discussões, conselhos e amizade.

Agradeço a CAPES e ao programa PROSUC pela bolsa auxílio.

Aos professores do Centro Universitário FEI, em especial aos Prof. Dr. Adriana Catelli, Patrícia Calvão, Gilberto Pereira e Fernando Ortega, por fazer parte da minha formação acadêmica.

Aos professores Ana Clélia Babetto e André Carvalho pelo encorajamento e amizade.

Ao professor Alex Sandro Babetto por todo apoio durante o experimental e desenvolvimento deste trabalho, ensinamentos e amizade

A professora Edilene de Cássia Dutra Nunes pelos ensinamentos, pela amizade e pela contribuição na banca examinadora.

Agradeço aos meus familiares e amigos pelo apoio, compreensão e distrações nos momentos difíceis.

Agradeço aos técnicos do Centro Universitário FEI: Jailson, Caio, Mirom, Geleci, Fabrício e Lucian pelos serviços prestados, parceria e amizade.

Aos meus amigos do mestrado, em especial: Felipe Oliveira, André Mendes, Douglas Rizzo, Rodrigo Freitas, Rafael Bringel, Mariana Salama, Juliana Watai e Leandro Santos pelo apoio e amizade.

Ao SENAI pela parceria na realização do processo de granulação, em especial ao Fábio Lopes, pelo apoio e parceria durante a fase experimental deste trabalho.

À empresa Aditive pela doação do PP.

À empresa Arlanexo pela doação do EPM

À empresa FAEX Soluções Ambientais LTDA pela doação do resíduo de XLPE.

À empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos pela micronização do XLPE.

À Universidade Federal do ABC pela parceria na realização do MEV, em especial ao Daniel Belchior Rocha.

## RESUMO

O polietileno reticulado XLPE é amplamente aplicado como isolamento de fios e cabos elétricos. O que lhe confere propriedades diferentes de um polietileno convencional para tal aplicação são as ligações cruzadas presentes em sua estrutura, o que o torna infusível e insolúvel. Logo, a recuperação deste material via processos de reciclagem tradicionais por fusão não é possível, o que tem gerado um índice alto de refugo industrial e de pós-consumo, sendo destinado em maior proporção a aterros sanitários. Trabalhos têm sido desenvolvidos para viabilizar a utilização destes resíduos, minimizando assim os impactos ambientais e proporcionando novas aplicações, somado ao ganho de propriedades. Até o momento somente trabalhos em matriz de polietileno foram desenvolvidos. Estudou-se a incorporação de resíduos de XLPE micronizado, em polipropileno (PP), utilizando um copolímero de etileno propileno (EPM), como agente compatibilizante. Foram realizados dois tipos de processamento: extrusão direta de todos os componentes em dupla rosca (XD), e pré-mistura do XLPE e EPM em uma câmara de mistura com rotor banbury, e posterior extrusão com PP em dupla rosca (MBX). A concentração de XLPE foi de 5, 15 e 25% e a de EPM de 4, 6 e 8% em massa. Ensaio de tração, impacto e flexão foram realizados para avaliar as influências nas propriedades mecânicas, temperatura de deflexão térmica (HDT) para caracterização térmica, e para análise morfológica foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a dispersão e adesão na interface. Os diferentes processos mostraram afetar de maneira diferente a dispersão e mistura. A presença de maior concentração de XLPE contribuiu para o aumento da resistência ao impacto. O planejamento experimental 2 por 2 com ponto central mostrou que nos dois processos estudados os aumentos nos teores tanto de XLPE como de EPM tiveram efeito significativo e reduziram as resistências e módulos elásticos em tração e flexão. A interação entre as variáveis teve efeito significativo e negativo apenas nas resistências ao impacto e à tração, no processo de extrusão direto. O efeito significativo e positivo foi do EPM na resistência ao impacto, no processo de extrusão direto e parece atuar mais como modificador de impacto do que como compatibilizante.

Palavras-chave: XLPE. Polipropileno. EPM. Reciclagem.

## ABSTRACT

XLPE cross-linked polyethylene is widely used as insulation for electric wires and cables. The crosslinks present in its structure result in different properties in relation to conventional polyethylene, rendering it infusible and insoluble. Hence, recovery of this material through traditional recycling processes is not possible and large amounts of industrial and post-consumption waste are generated, largely destined to landfills. Investigations have been developed to make the use of these residues feasible and minimize environmental impacts, providing new applications allied to gains in properties. So far, only polyethylene matrixes have been dealt with regarding XLPE incorporation. In the current investigation incorporation of micronized XLPE in polypropylene (PP) was studied using an ethylene propylene elastomer (EPM) as compatibilizer. Two types of processing were used: direct extrusion of all the components in a low-shear co-rotating twin-screw extruder and premixing XLPE and EPM in a banbury rotor mixer and subsequent extrusion with PP in the low-shear co-rotating twin-screw extruder. Concentrations of XLPE were 5, 15 and 25 wt% and that of EPM were 4, 6 and 8 wt%. Tensile tests, impact and flexural strength were conducted to assess the effects on the mechanical properties and morphological analysis was performed using scanning electron microscopy to evaluate the dispersion and adhesion. The different processes showed a different effect on dispersion and mixing. The presence of high XLPE concentrations contributed to the increase in impact resistance. A “two by two” experimental design with central point showed that in the two investigated processes, increase in both XLPE and EPM content had significant and negative effect on tensile and flexural strength and modulus. The interaction between variables had significant effect and reduced impact and tensile strength in the direct extrusion process. EPM had significant and positive effect on impact strength in the direct extrusion process and showed to act rather as an impact modifier than as a compatibilizer.

Key words: XLPE. Polypropylene. EPM. Recycling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Modelo típico de cabos HV isolados com XLPE .....	31
Figura 2 - Monômero e mero do polietileno.....	32
Figura 3 - Estrutura de um polietileno não reticulado e reticulado .....	34
Figura 4 - Representação esquemática da reticulação via radiação.....	36
Figura 5 - Peróxido dicumila (DCP) .....	36
Figura 6 - Representação esquemática da reticulação via peróxido .....	37
Figura 7 - Reação de reticulação de um PE graftizado via silano .....	38
Figura 8 - Monômero e mero do polipropileno .....	40
Figura 9 - Taticidade do polipropileno - estereoregularidade .....	41
Figura 10 - Estrutura molecular do EPM .....	43
Figura 11 - Mecanismo de microfibrilamento .....	44
Figura 12 - Esquema do mecanismo de microfibrilamento de uma blenda tenacificada com partículas de elastômero. ....	45
Figura 13 - Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo.....	46
Figura 14 - Etapas da metodologia para reciclagem do resíduo de XLPE .....	51
Figura 15 - EPM – Copolímero de etileno-propileno (a) pedaço do fardo (b) em cubos.....	53
Figura 16 - Pré mistura no mixer com rotor banbury. (a) formulação XLPE/EPM; (b) e (c) mistura no mixer; (d) após mistura.....	55
Figura 17 - Configuração da rosca pouco cisalhante.....	55
Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula do XLPE micronizado peneirado. ....	59
Figura 19 - Micrografia do tamanho de partícula 500 $\mu\text{m}$ (25x).....	60
Figura 20 - Agrupamento das composições .....	61
Figura 21 - Representação gráfica da resistência ao impacto Charpy.....	63
Figura 22 - Gráfico de Pareto para a resistência ao impacto Charpy: XD e MBX .....	69
Figura 23 - Representação gráfica da resistência à tração.....	71
Figura 24 - Representação gráfica do módulo elástico em tração .....	72
Figura 25 - Representação gráfica deformação na ruptura.....	73
Figura 26- Gráfico de Pareto resistência à tração .....	79
Figura 27 - Gráfico de Pareto módulo em tração .....	80
Figura 28 - Gráfico de Pareto deformação na ruptura .....	80
Figura 29 - Corpo de prova rompido em tração XLPE/EPM (5/4); (a) XD; (b) MBX.....	81
Figura 30 - Corpo de prova de tração XLPE/EPM (5/4); (a) XD; (b) MBX.....	81

Figura 31 – Micrografia (a) das partículas de XLPE (500 $\mu\text{m}$ ), apresentada na figura 14 em materiais e métodos e as micrografias (b) do XLPE incorporado ao PP sem o agente compatibilizante EPM (C) da composição (XLPE 15 EPM 5) MBX.....	83
Figura 32 – Representação gráfica da tensão em flexão a uma deformação de 5%.....	86
Figura 33 - Representação gráfica do módulo a 0,3%.....	86
Figura 34 - Gráfico de Pareto resistência à flexão.....	91
Figura 35 - Gráfico de Pareto módulo em flexão .....	91
Figura 36 - Representação gráfica HDT .....	92
Figura 37 - Gráfico de Pareto HDT .....	96
Figura 38 – Micrografias da composição XLPE 15 sem EPM, processada via XD .....	98
Figura 39 – Diferença do tamanho de partícula entre XD e MBX nas composições 5/4 e 5/8 com aumento de 500 x.....	99
Figura 40 - Diferença do tamanho de partícula entre XD e MBX nas composições 25/4 e 25/8 com aumento de 500 x.....	99
Figura 41 - Análise do vazio evidenciando partículas recobertas com EPM.....	101
Figura 42 - Presença de fibrilas .....	102
Figura 43 - Análise dos vazios na interface nas composições 5/4 e 5/8 para XD e MBX com aumento de 2000 x.....	103
Figura 44 - Análise dos vazios na interface nas composições 25/4 e 25/8 para XD e MBX com aumento de 2000 x.....	104
Figura 45 - Micrografias das composições do ponto central processadas via XD e MBX. ....	105
Figura 46 - Micrografias da composição XLPE 25 EPM 4 obtida nos processos XD e MBX .....	106
Figura 47 - Micrografia da composição XLPE 5 EPM 4 obtida nos processos MBX.....	107
Figura 48 - Curva ensaio de tração PP PURO XD .....	118
Figura 49 - Curva ensaio de tração XLPE 15 XD .....	118
Figura 50 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 4 XD .....	119
Figura 51 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 8 XD.....	119
Figura 52 - Curva ensaio de tração XLPE 15 EPM 6 XD .....	120
Figura 53 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 4 XD.....	120
Figura 54 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 8 XD.....	121
Figura 55 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 4 MBX.....	121
Figura 56 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 8 MBX.....	122
Figura 57 - Curva ensaio de tração XLPE 15 EPM 6 MBX.....	122

Figura 58 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 4 MBX.....	123
Figura 59 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 8 MBX.....	123
Figura 60 - Curva ensaio de flexão PP PURO XD.....	125
Figura 61 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 XD.....	125
Figura 62 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 4 XD.....	126
Figura 63 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 8 XD.....	126
Figura 64 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 EPM 6 XD.....	127
Figura 65 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 4 XD.....	127
Figura 66 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 8 XD.....	128
Figura 67 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 4 MBX.....	128
Figura 68 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 8 MBX.....	129
Figura 69 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 EPM 6 MBX.....	129
Figura 70 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 4 MBX.....	130
Figura 71 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 8 MBX.....	130
Figura 72 - Espectro FTIR - ATR do resíduo de XLPE.....	132

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos compostos estudados, segundo planejamento experimental 2 <sup>2</sup> com ponto central. ....	52
Tabela 2 - Formulação da pré-mistura XLPE/EPM. ....	54
Tabela 3 - Parâmetros do processo de extrusão.....	56
Tabela 4 - Parâmetros do processo de injeção.....	56
Tabela 5 - Parâmetros do processo de injeção.....	57
Tabela 6- Resultados e desvios do ensaio de resistência ao impacto .....	62
Tabela 7 - ANOVA Efeito do EPM na RI no processo de extrusão direta (XD).....	64
Tabela 8 - ANOVA Efeito do XLPE na RI no processo de extrusão direta (XD) .....	64
Tabela 9 - ANOVA Efeito do EPM na RI no processo banbury + extrusão (MBX) .....	65
Tabela 10 - ANOVA Efeito do XLPE na RI no processo banbury + extrusão (MBX) .....	66
Tabela 11 - ANOVA efeito do processamento XD versus MBX - RI .....	66
Tabela 12- Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem - XD .....	67
Tabela 13 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem - MBX.....	68
Tabela 14 - Resultados e desvios do ensaio de tração para os dois tipos de processamento ...	70
Tabela 15 - ANOVA Efeito do EPM em XD para RT, Módulo elástico e Deformação .....	75
Tabela 16 - ANOVA Efeito do XLPE em XD para RT, Módulo elástico e Deformação.....	75
Tabela 17 - ANOVA Efeito do EPM em MBX para RT, Módulo elástico e Deformação .....	76
Tabela 18 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX para RT, Módulo elástico e Deformação ....	76
Tabela 19 - ANOVA XD versus MBX para RT, Módulo elástico e Deformação na ruptura..	77
Tabela 20 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD .....	77
Tabela 21 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX .....	78
Tabela 22- Resultados e desvios do ensaio de flexão.....	85
Tabela 23 - ANOVA Efeito do EPM em XD para RF e Módulo em flexão.....	87
Tabela 24 - ANOVA Efeito do XLPE em XD para RF e Módulo em flexão.....	88
Tabela 25 - ANOVA Efeito do EPM em MBX para RF e Módulo em flexão .....	88
Tabela 26 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX para RF e Módulo em flexão.....	89
Tabela 27 - ANOVA XD versus MBX para RF e Módulo em flexão .....	89
Tabela 28 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD .....	90
Tabela 29 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX .....	90
Tabela 30 - Resultados e desvios do ensaio de HDT .....	92
Tabela 31 - ANOVA Efeito do EPM para XD no HDT.....	93

Tabela 32 - ANOVA Efeito do XLPE em XD no HDT .....	94
Tabela 33 - ANOVA Efeito do EPM em MBX no HDT .....	94
Tabela 34 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX no HDT .....	94
Tabela 35 - ANOVA XD versus MBX para HDT .....	95
Tabela 36 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD .....	95
Tabela 37 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX .....	96
Tabela 38 - Comparação do intercepto do modelo do planejamento estatístico com os resultados do ponto central para XD. ....	97
Tabela 39 - Comparação do intercepto do modelo do planejamento estatístico com os resultados do ponto central para MBX. ....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DCP	Peróxido de dicumila
EOL	Fim da vida útil
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
EPDM	Copolímero etileno-propileno-dieno
EPM	Copolímero etileno-propileno
EPR	Borracha de etileno-propileno
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidade
HDT	Temperatura de deflexão térmica
HV	Alta voltagem
HVDC	Corrente contínua em alta tensão
i-PP	Polipropileno isotático
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MBX	Mixer banbury + extrusão de XLPE/EPM + PP
MDPE	Polietileno de média densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PE	Polietileno
PHR	Partes por cem de borracha
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
P-XLPE	Polietileno reticulado com peróxido
Si-XLPE	Polietileno reticulado com silano
s-PP	Polipropileno sindiotático
TPV	Termoplástico vulcanizado
TR-XLPE	Polietileno reticulado com retardante à arborescência
UHMWPE	Polietileno de ultra massa molar

V-LDPE	Polietileno de densidade muito baixa
XD	Extrusão direta de XLPE/EPM/PP
XLPE	Polietileno reticulado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1	ESTADO DA ARTE .....	20
2.2	FIOS E CABOS ELÉTRICOS .....	27
<b>2.2.2</b>	<b>Tipos de fios e cabos</b> .....	30
2.3	POLIETILENO (PE) .....	31
<b>2.3.1</b>	<b>Polimerização do polietileno</b> .....	32
2.4	POLIETILENO RETICULADO (XLPE) .....	33
<b>2.4.1</b>	<b>Reticulação via radiação</b> .....	35
<b>2.4.2</b>	<b>Reticulação via peróxido</b> .....	36
<b>2.4.3</b>	<b>Reticulação via silano</b> .....	37
<b>2.4.3.1</b>	<b><i>Sioplas</i></b> .....	39
<b>2.4.3.2</b>	<b><i>Monosil</i></b> .....	39
2.5	POLIPROPILENO .....	40
<b>2.5.1</b>	<b>Polimerização</b> .....	40
<b>2.5.2</b>	<b>Taticidade do polipropileno</b> .....	40
2.6	MODIFICADOR DE IMPACTO .....	41
<b>2.6.1</b>	<b>Borracha de Etileno Propileno (EPM)</b> .....	42
2.7	MECANISMO DE UM SISTEMA TENACIFICADO .....	43
<b>2.7.1</b>	<b>Microfibrilamento (<i>crazing</i>)</b> .....	44
<b>2.7.2</b>	<b>Escoamento por cisalhamento (<i>shear banding</i>)</b> .....	45
2.8	RESÍDUOS SÓLIDOS .....	47
2.9	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	49
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
3.1	MATERIAIS .....	50
3.2	MÉTODOS .....	50

3.2.1	Planejamento experimental .....	50
3.2.2	Obtenção do composto .....	52
3.2.3	Peneiramento do XLPE .....	52
3.2.4	Preparo do elastômero EPM .....	53
3.2.5	Preparação do concentrado XLPE e EPM.....	54
3.2.6	Extrusão do composto .....	55
3.2.7	Obtenção dos corpos de prova .....	56
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DO XLPE E DO COMPOSTO.....	57
3.3.1	Ensaio Mecânicos.....	57
3.3.1.1	<i>Tração</i> .....	57
3.3.1.2	<i>Flexão</i> .....	57
3.3.1.3	<i>Impacto</i> .....	58
3.3.2	Ensaio Térmicos.....	58
3.3.3	Análise morfológica.....	58
3.3.4	Análise do tamanho de partícula do XLPE.....	58
3.3.5	Identificação do tipo de processamento.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
4.1	ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	59
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	61
4.2.1	<i>Impacto</i> .....	62
4.2.2	<i>Tração</i> .....	69
4.2.3	<i>Flexão</i> .....	85
4.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	91
4.3.1	<b>HDT</b> .....	91
4.4	VALIDAÇÃO DO MODELO .....	96
4.5	MORFOLOGIA .....	98
5	CONCLUSÕES .....	108

<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>109</b>
	<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>124</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros, dos *commodities* aos de engenharia, têm substituído muitos materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira ao longo dos anos, inovando e permitindo o desenvolvimento de novos materiais, aplicações, soluções, e produtos versáteis, sustentáveis e de baixo custo, além de um dos grandes diferenciais até então, a reciclabilidade. Esta evolução, em termos de diversidade de materiais poliméricos, proporcionou produtos com um grande espectro de propriedades e a ampliação da faixa de aplicação por meio da síntese de novos polímeros e copolímeros (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Porém, a dificuldade em descobrir novas fontes e a escassez de matéria prima para produção de novos monômeros e, assim gerar novos polímeros, é uma realidade. Além disso, este processo demanda elevado tempo de desenvolvimento e como consequência alto custo de fabricação. Assim, a modificação de polímeros já existentes no mercado é essencial, pois permite aprimorar e adquirir novas propriedades de um material polimérico a uma aplicação específica. Isto inclui a aditivação, blendas e compósitos (BHATTACHARYA; RAY, 2009; DE PAOLI; RABELLO, 2013).

O desenvolvimento de novas classes de materiais poliméricos se estende aos materiais para isolamento e revestimento de fios e cabos, com propriedades específicas e melhoradas por meio da reticulação de polímeros *commodities* como polietileno (PE), por exemplo, e ganharam aceitação abrindo novos horizontes para esta aplicação. Para este tipo de aplicação é necessário, por exemplo, um fornecimento contínuo de energia, o que demanda utilizar um material que evite falhas de condução ou isolamento, superaquecimento ou curto-circuito, garantindo segurança, bom funcionamento e desempenho do fio ou cabo (SEN, 2009).

Um exemplo prático deste cenário é o polietileno reticulado (XLPE), objeto de estudo deste trabalho, e o poli(cloreto de vinila) (PVC), utilizados como material isolante em fios e cabos. O PVC é usado para fios e cabos de baixa tensão, enquanto o XLPE é aplicado para fios e cabos de média e alta tensão, por possuir temperatura de serviço maior, de 90 °C, quando comparado ao PVC e ao PE não reticulado, de 70 °C (SEN, 2009).

Durante o processo de produção de fios e cabos, um alto volume de refugo é gerado, em função da dificuldade em estabilizar o processo e de possíveis defeitos que possam ocorrer, resultando em um produto fora das especificações das normas aplicadas. Além disso, há o resíduo de cabos pós-consumo, no fim de sua vida útil. Quanto ao XLPE, os resíduos gerados acabam sendo incinerados ou destinados a lixões e aterros, tornando-se um problema ao meio ambiente. Isto porque, ao reticular um polietileno, sua natureza termoplástica é modificada

para termofixa, se tornando insolúvel e infusível, desta maneira sua reciclagem mecânica é considerada difícil e complexa (BOSS; HAGSTRÖM, 2009). Já o PVC, pode ser recuperado via processos de reciclagem tradicionais por fusão, embora a sua reciclagem mecânica ou térmica seja complexa (BREBU et al., 2000).

O maior interesse do mercado no processo de reciclagem de fios e cabos, em princípio, era o material metálico, principalmente o cobre e o alumínio, pela maior facilidade de reciclagem e maior valor agregado, frente ao polímero. Já os polímeros utilizados para isolamento ou revestimento de fios e cabos, sejam eles, PVC, PE, XLPE e ou novos polímeros livres de halogenados, em sua maioria, são destinados a aterros ou incinerados. Para que os resíduos sejam reciclados mecanicamente os diferentes polímeros precisam ser separados e classificados (RASMUSSEN; BOSS, 2009).

A motivação da escolha deste tema, além da necessidade de desenvolver e viabilizar uma reciclagem mecânica eficiente do XLPE, foi que em trabalhos nos quais o XLPE foi incorporado ao PE, a propriedade de impacto foi significativamente expressiva, detalhados no estado da arte.

Sabe-se que o polipropileno (PP) é um polímero que oferece um equilíbrio de propriedades térmicas, elétricas, químicas e mecânicas, porém apresenta comportamento frágil com relação à resistência ao impacto em baixas temperaturas. A fim de melhorar tal desempenho, são desenvolvidas misturas de PP com elastômeros, os quais possuem valores de Tg muito baixos, como o copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), por exemplo, muito usado na indústria automobilística em para-choques automotivos, o que motivou utilizar o XLPE em uma matriz de PP (COSTA et al., 2012). Logo o XLPE apresenta a possibilidade de atuar como modificador de impacto e, também ser aplicado em um produto. Tratando-se de materiais imiscíveis, uma hipótese é utilizar um copolímero etileno-propileno (EPM) como agente compatibilizante a fim de promover interação e adesão entre o PP e o XLPE, sabendo que, o XLPE junto ao PE tem uma boa interação (FREITAS, 2017). Além disso, pode ser uma alternativa para reduzir custo e facilitar o processo, atingindo propriedades semelhantes ou até melhores que um PP copolímero, por exemplo.

Fundamentado nos trabalhos e estudos realizados e citados no estado da arte, e do efeito positivo que o XLPE pode oferecer à resistência ao impacto, este trabalho tem como objetivo principal, estudar o efeito da incorporação de polietileno reticulado em polipropileno, nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do composto final, utilizando teores de XLPE de 5 e 25% em massa e teores de compatibilizante EPM de 4 e 8% em massa, segundo planejamento fatorial 2 por 2, com ponto central.

Nas próximas seções serão descritos a revisão bibliográfica, os materiais e métodos, os resultados e discussão e as conclusões deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para contextualização do tema, serão inseridos conceitos importantes acerca dos trabalhos recentemente desenvolvidos, os polímeros envolvidos neste trabalho, sua estrutura, propriedades e aplicações.

### 2.1 ESTADO DA ARTE

Há vários tipos de isolamento e o material adequado dependerá dos requisitos de cada aplicação. O uso de polietileno foi restrito em seu uso como isolamento de cabo devido a alguns defeitos inerentes, como sua baixa temperatura de operação contínua de 70 °C. Ao reticular um polietileno, ele suporta uma temperatura de operação contínua de 90 °C, uma maior temperatura em regime de sobrecarga de 130 °C e 250 °C em regime de curto-circuito. Além disso, quando reticulado a resistência ao stress cracking é melhorada e também apresenta boa resistência a solventes e às intempéries, que são pré-requisitos para esta aplicação (SEN, 2009). Isto permite que o XLPE, seja aplicado não só em fios e cabos, como também em sistemas de aquecimento, como tubulações de água quente, por exemplo (BARZIN; AZIZI; MORSHEDIAN, 2007).

Fundamentado na literatura, sabe-se que os termoplásticos possuem cadeias lineares ou ramificadas e são solúveis e amolecem quando aquecidos. Ao reticular um polímero, obtêm-se cadeias reticuladas e como consequência a insolubilidade e a infusibilidade, dificultando ou impedindo que o polímero seja reciclado (DE PAOLI; RABELLO, 2013). O XLPE está inserido neste contexto e são encontrados trabalhos que envolvem a incorporação do XLPE em matriz termoplástica, objetivo deste trabalho, o desenvolvimento de técnicas de reciclagem de fios e cabos ou de materiais que substituam o XLPE, como o PP e blendas de PP com elastômero, por exemplo, o que motiva e ressalta a importância do presente trabalho atribuindo a ele um papel de grande contribuição para pesquisas relacionadas a esta área de concentração.

Referente à incorporação do XLPE, Bonse e Fonseca (2015) incorporaram 5, 10 e 20% em massa de XLPE em LDPE em uma dupla rosca, e observaram um aumento de 5% para a resistência à tração, 11% para a deformação na ruptura e 70% para a resistência ao impacto, enquanto que o módulo elástico em tração e em flexão e a resistência à flexão não apresentaram mudanças significativas.

Já Cucchiara e Bonse (2015) incorporaram 5, 10, 20 e 30% em massa de XLPE proveniente de fios e cabos elétricos em HDPE em uma extrusora dupla rosca e observaram um aumento na resistência ao impacto de quase 10 vezes em relação ao HDPE com a incorporação de 5% de XLPE. A partir deste teor, houve uma queda gradual, porém, ainda mantendo valores muito superiores ao do HDPE puro.

Fundamentado nos resultados de Cucchiara e Bonse (2015), onde a resistência ao impacto para a composição de 5% apresentou aumento significativo, Freitas (2017) estudou o efeito do tamanho de partícula a baixos teores do XLPE micronizado nas propriedades do HDPE, estabelecidos por um planejamento fatorial  $2^2$ , composto por dois níveis superior (+1) e inferior (-1) e ponto central (0). Foi incorporado 1 e 9% em massa de XLPE com tamanho de partícula de 74 e 842  $\mu\text{m}$ .

Ainda sobre a incorporação de XLPE, o grupo de pesquisa sueco Swerea IVF, coordenou um projeto com foco na reciclagem mecânica de cabos elétricos e realizou experimentos em parceria com empresas como a Nexans, AB Volvo, Hellermann Tyton, Reflex Film, Norner e Axjo Plasti, onde produtos foram produzidos utilizando, por exemplo PVC, XLPE/PE (HDPE, MDPE, LLDPE) e XLPE/PP reciclado. Tais misturas foram moldadas por injeção ou extrusão e o XLPE atuou como modificador de impacto, melhorando as propriedades de resistência ao impacto do material ao qual foi incorporado (BOSS, 2014).

Ainda sobre o projeto de reciclagem mecânica realizado pelo grupo sueco, a incorporação XLPE/PE micronizado foi utilizado no processo de moldagem rotacional. Isto porque, geralmente, os materiais dos fios e cabos possuem antioxidantes para evitar a degradação oxidativa, necessário à moldagem rotacional por envolver altas temperaturas e longos tempos de processamento. Esta aplicação é viável, e a resistência ao impacto aumentou e foi maior para as amostras contendo 30% de XLPE incorporado ao PE. Relativo a estas amostras que apresentaram aumento na resistência ao impacto, foram selecionadas sete, para avaliação das propriedades mecânicas em tração e impacto, influência do tamanho de grão e espessura de parede, sendo que quatro delas continham 30% de XLPE. O PE utilizado foi o polietileno de média densidade (MDPE) que apresentou impacto de 6,0  $\text{kJ/m}^2$ . As duas amostras de MDPE contendo 30% de XLPE reticulado com silano, com grau de 75% de reticulação e tamanho de partícula de 0,6 mm apresentou resistência ao impacto Charpy de 13  $\text{kJ/m}^2$  (espessura de parede de 4 mm) e 9,3  $\text{kJ/m}^2$  (espessura de parede de 6 mm), respectivamente. Já as amostras de MDPE contendo 30% de XLPE reticulado com silano, com grau 75% de reticulação, com tamanho de partícula de 1 mm, e MDPE contendo 30% de XLPE/PE *End of Life* ou fim da vida útil (EOL) proveniente da produção, com grau de

reticulação de 55%, e tamanho de partícula de 1 mm, apresentaram impacto de 11 kJ/m<sup>2</sup> (espessura de parede de 4 mm) e 8,5 kJ/m<sup>2</sup> (espessura de parede de 6 mm), respectivamente (BOSS, 2014).

Conseguiu-se incorporar 50% de XLPE micronizado ao LLDPE, porém a rugosidade superficial do cabo extrudado limita esta porcentagem a 20%. Já ao HDPE, Boss (2014) incorporou 70% de XLPE micronizado, com tamanho de aproximadamente 0,5 mm, o qual foi moldado diretamente por injeção, mesmo com a diminuição do índice de fluidez. O composto manteve alta rigidez, alto grau de ductilidade e resistência ao impacto, porém a composição 50/50 de XLPE/HDPE apresentou melhores propriedades. Esta composição foi aplicada para produção de eletrocalhas.

A resistência ao impacto também foi significativamente aumentada ao incorporar XLPE granulado, com tamanho de partícula entre 3-8 mm, e XLPE micronizado, com tamanho de partícula de 1 mm a um PP homopolímero reciclado, como enchimento e baixo percentual de modificador de impacto. Foi utilizado XLPE proveniente de resíduos de cabos industrial, e XLPE de cabos *EOL*, misturado com resíduos industriais. Esta composição foi aplicada em embalagens para cabos e a publicação não detalha o processo ou informa qual o compatibilizante utilizado (BOSS, 2014).

Gouttefarde (2009) utilizou duas especificações distintas de LLDPE, para incorporar 40, 50, 60 e 70% de resíduo de Si-XLPE micronizado proveniente de uma empresa fabricante de fios e cabos, com tamanhos de partícula menor ou igual a 0,4 mm e menor ou igual a 0,6 mm. A autora afirma que o processo de moagem para o tamanho de partícula de 0,6 mm é economicamente mais viável. Foram realizadas moldagem por injeção e moldagem por extrusão de fita. A extrusão apresentou rugosidade, característica considerada uma falha e o preparo de uma pré-composição pareceu reduzir este efeito. Estas composições foram testadas e aplicadas em isolamento e revestimento de fios e cabos extrudados de empresas parceiras do segmento, cujo teor de XLPE foi modificado para menores teores, como 10, 15 e 20%.

Sekiguchi et al. (2007) estudaram a possibilidade de reciclar um XLPE reticulado via silano, aplicando cisalhamento em dois diferentes métodos: cisalhamento no estado sólido e cisalhamento no estado fundido. O primeiro método consiste de duas etapas, corte em pedaços, neste caso, de 5 a 10 mm e moagem, onde se obteve um pó fino com aproximadamente 0,3 mm de diâmetro ainda reticulado, ambos os processos realizados à temperatura ambiente. Já no segundo método, o XLPE foi extrudado em uma dupla rosca à 200 °C, resultando na cisão da cadeia do XLPE, destruindo a reticulação. Após analisar as amostras obtidas, o método no estado fundido apresentou melhores resultados, pois foi

possível obter o índice de fluidez, fração de gel, resistência à tração e alongamento. Já no método no estado sólido, foi possível obter apenas o teor de gel. Assim, o material obtido no estado fundido foi incorporado ao polietileno para melhorar as propriedades de isolamento e foram produzidos fios protótipo utilizando o XLPE reciclado.

Já Qudaih, Janajreh e Vukusic (2011) conseguiram incorporar 5, 10 e 15% em massa de pó de XLPE reticulado com silano, com tamanho médio de partículas de 1,25 mm, em PE virgem de baixa densidade. A mistura foi feita em uma mini extrusora dupla rosca cônica e os corpos de prova de tração injetados em uma mini injetora. A incorporação de 15% de XLPE no LDPE virgem resultou em um aumento de 17% no módulo de Young, 37,2% na tensão de escoamento, 22,4% na tensão de ruptura, e uma diminuição de 3,3% na temperatura de fusão em relação ao material virgem.

Sirisinha (2014) reticulou um HDPE com 5 e 2% de silano, e obteve um polietileno reticulado com teores de gel de 30, 50, 68 e 75%. Posteriormente incorporou concentrações de 0 a 50% em HDPE virgem, por extrusão, em uma dupla rosca. Verificou-se que a estrutura reticulada e o teor de gel têm efeitos expressivos nas propriedades. Quanto maior o teor de gel, as propriedades como resistência ao impacto e estabilidade ao calor aumentaram, já a resistência a tração e o alongamento na ruptura diminuíram. Na moldagem por compressão, teores de gel abaixo de 68% foram facilmente fundidos e fluíram quando submetidos ao calor e à pressão, porém a fusão total aparentemente não era necessária para se obter melhorias nas propriedades. Além disso, a adição de 50% de resíduo ao HDPE aumentou o HDT em 20 °C.

Há alguns trabalhos que estudam a possibilidade de substituir o XLPE, utilizando o PP um material *commodity* e termoplástico para o isolamento de fios e cabos. Yoshino et al. (2003) estudaram as propriedades do polipropileno sindiotático obtido com catalisador metalocênico, como um novo isolante em cabos elétricos, pois este exhibe excelentes características como material de isolamento quando comparado ao XLPE. Apesar de apresentar excelentes propriedades, sua temperatura de transição vítrea em torno de 3 °C, está acima da temperatura requerida para isolamento de fios e cabos que deve ser abaixo de menos -15 °C. Esta propriedade foi conseguida adicionando 15% de V-LDPE, copolímero de etileno-octeno e antioxidantes. Foram extrudados cabos de 600 V e 22 kV. Por tratar-se de um material não reticulado, o mesmo pode ser reciclado facilmente.

Hosier, Vaughan e Swingler (2011) também estudaram a possibilidade de substituir o XLPE por PP. Os autores utilizaram seis tipos de polímeros sendo: PP isotático (i-PP), PP sindiotático (s-PP), copolímero de etileno-polipropileno com 2, 12, e 40% de etileno e um copolímero de etileno-buteno contendo 12% de buteno. Os materiais de forma isolada não

possuem todos os requisitos exigidos por um sistema de isolamento, por esta razão as blendas contendo 20 e 50% de i-PP em s-PP, 20 e 50% de i-PP em copolímero propileno-etileno, contendo 40% de etileno foram realizadas e a mistura 50% i-PP em copolímero de propileno-etileno, contendo 40% de etileno apresentou melhor equilíbrio das propriedades.

Há ainda estudos, fundamentados no PP, para uso em cabos *high-voltage direct current* ou corrente contínua em alta tensão (HVDC), que transmitem grandes quantidades de energia por longas distâncias, que envolve uma blenda de i-PP com elastômero. Zhou et al. (2015) estudaram uma blenda de i-PP com diferentes teores de um elastômero copolímero de etileno-octeno, contendo 25% de octeno em um mixer. A blenda apresentou resultados promissores, porém um acúmulo de carga pode afetar as propriedades elétricas e o desempenho. Por esta razão, embora possa ser um futuro substituto do XLPE, estes problemas precisam ser solucionados. Green et al. (2015) também estudaram a possibilidade de aplicar uma blenda de i-PP com elastômero, neste caso, copolímero etileno-propileno.

No que se refere a substituição do XLPE, pelo PP como material para isolamento de fios e cabos, nota-se que, embora o resíduo de XLPE represente um problema ao meio ambiente e complexidade quanto a sua reciclagem, o PP não atende aos requisitos necessários para esta aplicação de acordo com os trabalhos citados na literatura, cujas propriedades são conseguidas junto a um copolímero olefínico, o que impulsiona pesquisas como a deste trabalho.

A termoplastização é uma alternativa de reciclagem do XLPE. Refere-se à quebra da estrutura reticulada por calor e cisalhamento e a redução da massa molecular. Para se obter o XLPE pós processo como matéria prima e controlar o histórico do material, utilizou-se dois XLPE virgem, ambos processados por extrusão, sendo: polietileno de baixa densidade reticulado com silano, com teor de gel de aproximadamente 80% e polietileno linear de baixa densidade reticulado com peróxido, com teor de gel de aproximadamente 60%. O XLPE então, em flakes passa pelo processo de termoplastização, resfriamento e granulação. A massa molar é reduzida e permite que o mesmo seja reutilizado posteriormente por extrusão, por exemplo, demonstrando ser um processo viável (TOKUDA et al., 2003).

O grupo de pesquisa sueco já mencionado em parágrafos anteriores, coordena o projeto *Recycling of electrical cables with focus on mechanical recycling of polymers in end-of-life cables*, ou em português, Reciclagem de cabos elétricos com foco na reciclagem mecânica de cabos *EOL*, em parceria com empresas de reciclagem e do segmento de fios e cabos, que visa desenvolver tecnologia para reciclagem mecânica, com foco não só no XLPE, mas em vários outros polímeros envolvidos nesta aplicação. Assim, métodos de classificação e separação

têm sido desenvolvidos por meio de uma nova e mais recente tecnologia chamada *PlastStep* que consiste basicamente na separação gravimétrica em água e detergente, e separa, por exemplo, materiais de baixa densidade, como o PE, de materiais de maior densidade, como o PVC e, também separa os metais, como o cobre e o alumínio. De modo geral, este processo de reciclagem envolve a obtenção e classificação do resíduo, granulação, separação do metal e dos polímeros via *PlastStep*, reciclagem dos metais, micronização e reciclagem do XLPE, secagem, separação eletrostática, e a reciclagem do PVC (BOSS, 2014).

Esta tecnologia de reciclagem *PlastStep* permite que os metais residuais possam ser reciclados, aumentando assim o rendimento de 95% para 99,5%, elevando a pureza e o valor do resíduo. Posteriormente foi realizada também a separação eletrostática de metais não ferrosos e de misturas plásticas (RASMUSSEN; BOSS, 2009). Estas técnicas são relativamente complexas, e envolvem uma série de detalhes para que a reciclagem via *PlastStep* seja eficiente. Poeiras metálicas não conseguem ser removidas via separação eletrostática e a secagem do material é extremamente importante para a efetividade da separação. Para separar o PVC, por exemplo, é necessário realizar os dois tipos de separação eletrostática denominados KWS (separação eletrostática de metais para separação de metais não ferrosos) e EKS (separação eletrostática de plásticos para separação de misturas de polímeros). Já, fragmentos de polímeros muito grandes ou muito pequenos não são separados (BOSS, 2014).

Lu, Zhang e Liang (2009) estudaram a obtenção de um termoplástico vulcanizado (TPV) com enxofre ou peróxido dicumila (DCP) a partir da mistura (50/50) entre resíduos de XLPE, e resíduos de borracha de pneu, ambos parcialmente degradados em um triturador tipo panela, via vulcanização dinâmica, onde é obtido um sistema de duas fases, sendo a fase de borracha dispersa numa fase contínua de poliolefina, em um Brabender. As amostras vulcanizadas com enxofre apresentaram melhores propriedades mecânicas do que a vulcanização com DCP. O método mostrou-se viável pois possibilitou o reprocessamento de resíduos de XLPE.

Em contrapartida, Isayev e Huang (2014), desenvolveram melhorias no sistema de extrusão em uma monorroscas assistida por ultrassom antes utilizado para desvulcanizar borrachas. Este tratamento ultrassônico pode romper as reticulações presente no polietileno reticulado. Para este experimento foi utilizado um *grade* de HDPE para moldagem rotacional, reticulado com 1% de DCP, com teor de gel de 0.81%. O material foi processado com e sem o tratamento. Foi detectado que o tratamento por ultrassom ocorre preferencialmente nas

reticulações do que nas cadeias principais, fator este importante para a reciclagem deste material, e demonstra ser uma tecnologia promissora.

Saci et al. (2016) investigaram a reticulação reversível para o LDPE em três diferentes sistemas, utilizando: peróxido; peróxido e acelerador; e peróxido, acelerador e enxofre. A técnica consiste em misturar um polímero com agentes de reticulação à base de peróxido, acelerador e enxofre a altas temperaturas, o que conduz a um grau de reticulação reversível podendo ser aplicado em qualquer processo. A formulação foi preparada em um Brabender a 170 °C durante 30 min. Foram moldados filmes por compressão, onde no primeiro sistema, as amostras não fundiram, já no segundo e terceiro sistema ocorre a formação de um filme, podendo assim ser reprocessados, confirmando a reciclabilidade.

Há também a possibilidade de reciclar o Si-XLPE usando álcool supercrítico, que promove a decomposição das ligações cruzadas. Isto porque, um fluido supercrítico, sob temperatura e pressão superior ao seu estado ou ponto crítico, onde não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa, por exemplo, consegue desfazer as ligações cruzadas. As ligações siloxano presentes no Si- XLPE podem ser decompostas com álcool, porém isso não ocorre à temperatura ambiente e sobre pressão atmosférica, porque o álcool é hidrofílico e não pode dissolver o Si-XLPE que é hidrofóbico, diferentemente do álcool supercrítico, que pode ter sua polaridade controlada. (ASHIHARA et al., 2008).

Ashihara et al. (2008) utilizaram o álcool supercrítico 1-propanol, para reciclagem do resíduo de Si-XLPE, proveniente do processo de produção de cabos 600 V isolados com XLPE, esmagados em pedaços de aproximadamente 7 mm de diâmetro, 12 phr de 1-propanol para 100 phr de Si-XLPE. A reciclagem foi realizada em uma extrusora desenvolvida para processo contínuo com fluido supercrítico, dividido em quatro zonas: alimentação, reator, degaseificação e granulação. O processamento teve duração de 25 horas, e obteve cerca de 500 kg. A fração de gel inicial, ou seja, a densidade de reticulações era de 31% e após a reciclagem foi de 0%. Foi extrudado um cabo 600 V substituindo o PE virgem, por PE reciclado proveniente do Si-XLPE. As propriedades foram semelhantes ao PE virgem e satisfizeram as especificações padrão para isolamento de cabos XLPE 600 V.

Ainda sobre a reciclagem com álcool supercrítico Baek et al. (2014), diferentemente de Ashihara et al. (2008), utilizou um XLPE reticulado via peróxido, com fração de gel de 82,3%, tamanho de partícula de aproximadamente 5 mm, e metanol como fluido supercrítico. Os autores adotaram, ora manter o metanol constante e aumentar a temperatura, ora manter a temperatura constante e aumentar o teor de metanol. Alcançou-se diferentes teores de gel,

sendo 0% para uma taxa de 7 ml/min de metanol e uma temperatura de 390 °C, o que indicou a conversão de XLPE em PE termoplástico.

O desenvolvimento de um processo via álcool supercrítico eficiente é difícil e de custo elevado, o que favorece pesquisas relacionadas à reciclagem mecânica como a deste trabalho.

Quanto a reciclagem energética Boss (2014), retrata que a incineração também é uma alternativa e que os XLPE/PE reciclados foram destinados para recuperação energética e afirma que esta realidade provavelmente mudará, uma vez que, os resultados apresentados no projeto se mostram viáveis, incluindo também estudos acerca dos impactos ambientais e econômicos.

Ao longo dos últimos quinze anos tem se desenvolvido trabalhos de pesquisa que visam meios de viabilizar a reciclagem do XLPE, por meio de técnicas de separação dos componentes constituintes de um fio ou cabo mais eficiente, cuja qualidade do resíduo é essencial, ou seja, livre de contaminação, para que seja possível o reprocessamento do XLPE por meio da incorporação em uma matriz termoplástica e, posteriormente, se tornar um material de isolamento para fios e cabos, ou destinado a outras aplicações, como proposto nesse trabalho, estabelecendo ao resíduo a função de modificador de impacto de um polímero *commodity* e termoplástico.

Além da incorporação via reciclagem mecânica, encontram-se trabalhos também que sugerem a substituição do XLPE, mas os materiais não atendem de forma isolada aos requisitos de isolamento, o que reforça esta linha de pesquisa e enaltece sua contribuição em prol da possibilidade de melhorar propriedades de um polímero, como a resistência ao impacto, incorporando a ele o XLPE. Há também trabalhos que sugerem a decomposição das ligações cruzadas via álcool supercrítico ou a reticulação reversível, que são processos de maior custo, sendo a incorporação mecânica do resíduo mais vantajosa em termos de processo e custo.

Assim é importante conhecer o histórico dos fios e cabos, o que é um fio e cabo e a evolução dos materiais de isolamento de um fio e cabo, bem como os requisitos desta aplicação, para compreender porque o XLPE é utilizado. Nas seções seguintes serão apresentados alguns conceitos importantes que norteiam este trabalho.

## 2.2 FIOS E CABOS ELÉTRICOS

Relata a história que o telégrafo elétrico, inventado por Samuel Morse, desenvolvedor do código Morse, foi o primeiro dispositivo, muito utilizado na época para enviar mensagens

codificadas entre as cidades, que utilizou energia elétrica e fios, promovendo a comunicação entre elas. Assim surgem os primeiros registros de fios e cabos, utilizados para transmissão de dados telegráficos. Vários experimentos com cabos em sistemas subterrâneos foram desenvolvidos nesta época, porém os antigos registros relatam que as falhas de isolamento e proteção contra umidade, fizeram com que os projetos fossem abandonados (BERNSTEIN; THUE, 1999).

Os cabos eram isolados com materiais bem diferentes do que temos hoje, como algodão saturado em goma laca ou em colofônia e juta. Acredita-se que o primeiro condutor isolado efetivamente tenha sido usado em 1812 quando Baron Schilling detonou uma mina sob o rio Neva em São Petersburgo usando um pulso elétrico enviado por meio de um cabo isolado com tiras de borracha da Índia. A guta-percha, substância semelhante a borracha, mas que não apresenta propriedades elásticas, foi utilizada como material isolante em uma das inúmeras tentativas em instalações, mas não havia proteção contra oxidação e o projeto também fracassou. Porém quando protegida, foi muito utilizada em instalações subterrâneas e submarinas e apresentou características positivas para isolamento. Em 1960, a borracha vulcanizada foi utilizada pela primeira vez como isolamento de fios (BERNSTEIN; THUE, 1999).

Entre sucessos e fracassos no quesito de material de isolamento, fez-se necessário a construção de sistemas aéreos e nada foi feito até o tempo de Thomas Edson. Na época, a borracha vulcanizada não se tornou concorrente da guta-percha, mas quando a primeira instalação elétrica surgiu, a mesma não era adequada para esta aplicação, pois o material amolecia na temperatura de operação, algo bem semelhante, ao comparar o polietileno e o XLPE em determinadas temperaturas. O papel impregnado com óleos também foi utilizado como isolamento, mas em 1941 o desenvolvimento do polietileno ocasionou grandes mudanças no isolamento de fios e cabos de transmissão e distribuição de energia elétrica. Assim em 1970, o polietileno termoplástico foi introduzido como material isolante durante a Segunda Guerra Mundial, mas o seu grande uso começou em 1960, com o advento de sistemas de distribuição residencial subterrâneo. A primeira patente do XLPE surgiu em 1959. Houve uma resistência quanto à sua aplicação em distribuições residenciais subterrâneas por questões econômicas de custo que perdurou até meados de 1980. A borracha etileno-propileno (EPR) foi introduzida praticamente ao mesmo tempo que o XLPE. Por fim, em 1995, o mercado era composto por cerca de 45% de TR-XLPE, 35% de XLPE e 20% de EPR (BERNSTEIN; THUE, 1999).

### 2.2.1 O XLPE versus PVC

Os materiais poliméricos são empregados como isolamento elétrico, mas a natureza do polímero pode variar conforme a tensão, levando em conta a temperatura e o ambiente de operação. Para tensões acima de 46 kV utilizava-se papel e óleo para o isolamento em cabos de transmissão, substituído depois pelo XLPE devido à sua facilidade de processamento e manuseio. Já para cabos de distribuição entre 15 a 35 kV, por exemplo, utilizava-se o PE convencional, substituído também pelo XLPE. Para tensões ainda mais baixas, o PVC é o polímero mais utilizado na indústria de fios e cabos para revestimento (BERNSTEIN, 1999).

Desde 1935, quando ficou disponível pela primeira vez, o uso de PVC cresceu rapidamente por causa de seu baixo custo, fácil processamento e excelente combinação de propriedades, incluindo resistência ao fogo e resistência química (KELY; LANDINGER, 1999). Ele é considerado um polímero *commodity* e é a terceira resina mais consumida no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO). O PVC é muitas vezes composto por aditivos para melhorar as suas propriedades, o que lhe permite uma grande variedade de aplicações (BAKER; MEAD, 1999).

O termo revestimento deve ser usado para cobertura externa de um cabo que servem tanto como proteção elétrica como mecânica (KELY; LANDINGER, 1999). No campo de baixa tensão, o PVC é amplamente utilizado como uma única camada de material que funciona como isolamento e revestimento. Trata-se de um termoplástico, por isso, apesar de suas boas propriedades elétricas, mecânicas e o bom comportamento ao fogo no que diz respeito à não propagação da chama, este polímero não suporta calor excessivo e, pode deformar ou fundir sob temperaturas mais altas, acima de sua temperatura de operação de 70 °C, o que pode causar falhas no isolamento (KELY; LANDINGER, 1999) e sendo este suscetível a falhas pode ser facilmente levado a ignição e ou carbonizado sob temperaturas de aproximadamente 160 °C e se tornar um semicondutor (BABRAUSKAS, 2005).

Uma grande porcentagem de cloro presente em sua estrutura química, pode ser liberada durante um incêndio. Quando combinado com umidade, pode ser produzido ácido clorídrico. Esta situação destaca um dos principais problemas que podem resultar do uso de PVC (KELY; LANDINGER, 1999; COLLIN; ALM, 2007).

Vale ressaltar que, quando o PVC é usado para isolamento de fios e cabos ele não é usado como um polímero puro, uma vez que este é intrinsecamente rígido, e um fio ou cabo deve ser flexível. Assim, o PVC precisa ser aditivado com plastificantes e outros aditivos, que serão escolhidos de acordo com a temperatura de serviço necessária. O dioctil ftalato é o

plastificante mais popular, mas fabricantes dos Estados Unidos já não utilizam devido aos requisitos da *United States Environmental Protection Agency* (EPA), ou seja, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (BABRAUSKAS, 2005).

Pode haver questionamento quanto ao motivo do uso do XLPE, já que o PVC, além de termoplástico, atende aos requisitos necessários de isolamento de fios e cabos. A grande questão na verdade é que, o polímero a ser utilizado dependerá das solicitações impostas pela aplicação, ou seja, sabe-se que o PVC é um polímero que atende muito bem como revestimento e isolamento de fios e cabos de baixa tensão como reportado na literatura, por outro lado, para tensões mais altas o mesmo não suporta as temperaturas de operação, sendo o XLPE o polímero mais adequado para este tipo de tensão (SEN, 2009). Além disso, é importante lembrar que trabalhos de pesquisa que propõem a substituição do XLPE, mostraram que o PP, por exemplo, não atende aos requisitos de isolamento (HOSIER; VAUGHAN; SWINGLER, 2011) o que reforça a ideia de que, apesar de reticulado e hoje gerar resíduos de reciclagem complexa, ainda sim é o material que irá liderar em determinadas solicitações, assim como o PVC liderará em outras.

### **2.2.2 Tipos de fios e cabos**

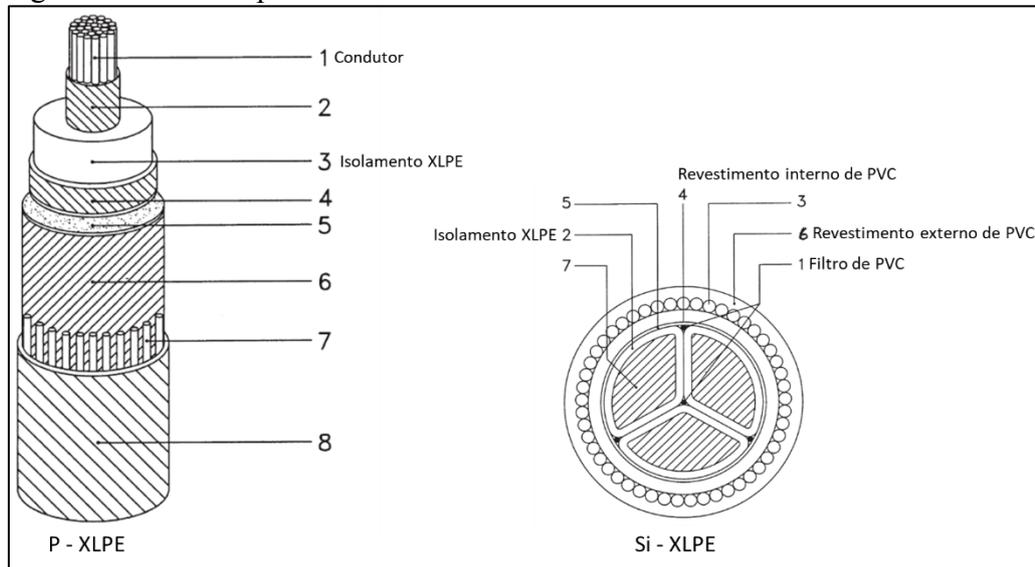
A diferença básica entre um fio e um cabo está na sua configuração. Um fio possui apenas um elemento de cobre, já o cabo é formado por vários fios, sendo o cabo flexível formado por vários fios finos. A quantidade de elementos dependerá da seção nominal do cabo, que é a medida da resistência elétrica mínima, definida por norma, que fará desse fio ou cabo adequado ao circuito.

Os fios e cabos são veículos essenciais para a transmissão de energia a partir de unidades geradoras até os pontos finais de consumo como equipamentos e instalações fabris e domésticas (SEN, 2009). Um fio ou cabo pode transmitir eletricidade, como fios e cabos aplicados em eletroeletrônicos, redes e sistemas de energia elétrica, ou informação, como cabos de dados aplicados em equipamentos de informática, por exemplo. De maneira geral, são aplicados em sistemas de telecomunicação, que se refere a comunicações a longa distância que abrange a transmissão, emissão ou recepção de sinais, sons ou mensagens por fio, rádio, eletricidade, meios ópticos ou qualquer outro processo eletromagnético (SURESH; MOHANTY; NAYAK, 2016).

A variedade de uso e, os requisitos impostos por cada aplicação, resultaram em diferentes tipos de cabos (SEN, 2009). Na figura 1 é possível observar um modelo típico de

um cabo *high voltage* ou alta voltagem (HV), isolado com P-XLPE e Si- XLPE, no qual pode se observar também a presença do PVC aplicado como revestimento.

Figura 1- Modelo típico de cabos HV isolados com XLPE



Fonte: Autora “adaptado de” Sen, 2009

Dentre os materiais utilizados no segmento de fios e cabos, serão retratados neste trabalho informações pertinentes ao PE, por se tratar da resina base para obtenção do XLPE, os sistemas de reticulação do XLPE, e conceitos fundamentais da matriz PP proposta neste trabalho e do EPM utilizado como compatibilizante.

### 2.3 POLIETILENO (PE)

O polietileno (PE) é o polímero de maior volume no mundo. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (2016), o PE representa a maior parcela de resinas termoplásticas consumidas no Brasil, sendo 17,4% para o HDPE, 12,4% para o LLDPE e 10,6% para o LDPE.

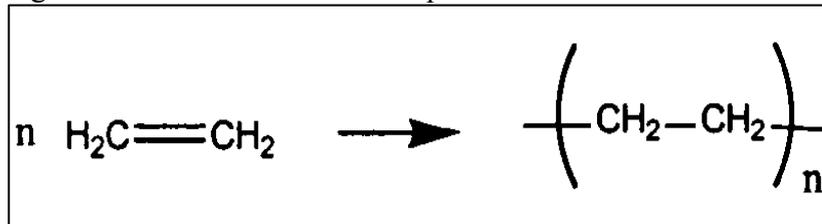
Inicialmente foi introduzido como material dielétrico para o isolamento de alta frequência. Porém, algumas características, como: baixo custo, excelentes propriedades de isolamento elétrico, resistência química, dureza e flexibilidade mesmo em baixas temperaturas, livre de odor e toxicidade, tenacidade, ductilidade, baixa permeabilidade ao vapor de água e muito baixa absorção de umidade, resultaram na sua expansão e contínua produção para outras aplicações (BRYDSON, 1999).

Estas características combinadas com a facilidade com o qual pode ser processado, tornam o PE, de todas as diferentes densidades que podem ser obtidas, uma opção atraente para uma variedade de aplicações. Há algumas limitações, quanto ao seu baixo módulo, baixa tensão de escoamento, e baixo ponto de fusão (HARPER, 2000). Além da alta permeabilidade a gases, baixa resistência à tração, baixa resistência a riscos e susceptibilidade a oxidação (BRYDSON, 1999).

### 2.3.1 Polimerização do polietileno

Os polietilenos provêm do monômero eteno e, são polimerizados via polimerização em cadeia. Durante a fase de iniciação, a partir da abertura da dupla ligação, é gerado um centro ativo que reage sucessivamente com a dupla ligação das outras moléculas de monômero, formando ligação covalente. Dá-se início a propagação, cuja cadeia cresce por transferência do centro ativo e, por fim, o centro ativo desaparece, resultando no término da reação (CANEVAROLO, 2006). Na figura 2, é possível observar o monômero que dá origem ao polietileno e o mero formado na polimerização, o qual se repete ao longo da macromolécula.

Figura 2 - Monômero e mero do polietileno



Fonte: Harper, 2000

A partir da polimerização conseguem-se diferentes densidades que permitem que o polietileno seja usado em aplicações diversas, atribuindo propriedades distintas a cada um deles. Assim, os polietilenos são classificados como: de baixa densidade (LDPE), de baixa densidade linear (LLDPE), de alta densidade (HDPE) e de ultra alta massa molar (UHMWPE), descritos nas próximas subseções.

O polietileno de alta densidade possui uma estrutura sem ramificações e defeitos que impeçam a organização molecular, resultando em uma cadeia linear e um elevado grau de cristalinidade (PEACOCK, 2000). O método mais comum de processamento de HDPE é a

moldagem por sopro e injeção e é muito aplicado em frascos, utensílios domésticos, brinquedos, tanques, entre outros (HARPER, 2000).

Já o LDPE, diferentemente do HDPE, possui ramificações ao longo de sua cadeia macromolecular. Consequentemente estes ramos dificultam o processo de cristalização, resultando em densidades relativamente mais baixas (PEACOCK, 2000). O LDPE combina alto impacto, dureza e ductilidade para torná-lo o material de escolha para embalagens e filmes, que é uma de suas maiores aplicações (HARPER, 2000). O polietileno linear de baixa densidade possui uma estrutura com certa regularidade na cadeia polimérica, o que lhe confere orientação, unida as ramificações que proporcionam uma densidade baixa (PEACOCK, 2000).

O LLDPE possui propriedades semelhantes ao LDPE, porém suas propriedades de tração, como resistência à tração, alongamento e módulo são superiores, sendo sua principal aplicação para filmes (HARPER, 2000).

Além destes, existem também polietilenos de ultra alto peso molecular, dentre outros, que não serão detalhados neste trabalho. Como o polietileno reticulado é obtido em sua maioria a partir do polietileno de alta densidade, baixa densidade, ou baixa densidade linear foi dado enfoque nestes polietilenos.

O polietileno, quando reticulado, apresenta excelentes propriedades, em especial, elétricas e térmicas, o que o faz ser aplicado como material de isolamento em fios e cabos elétricos como já mencionado. Estas propriedades são atribuídas a rede tridimensional presente em sua estrutura, que impossibilita a sua fusão e moldagem, uma vez processado.

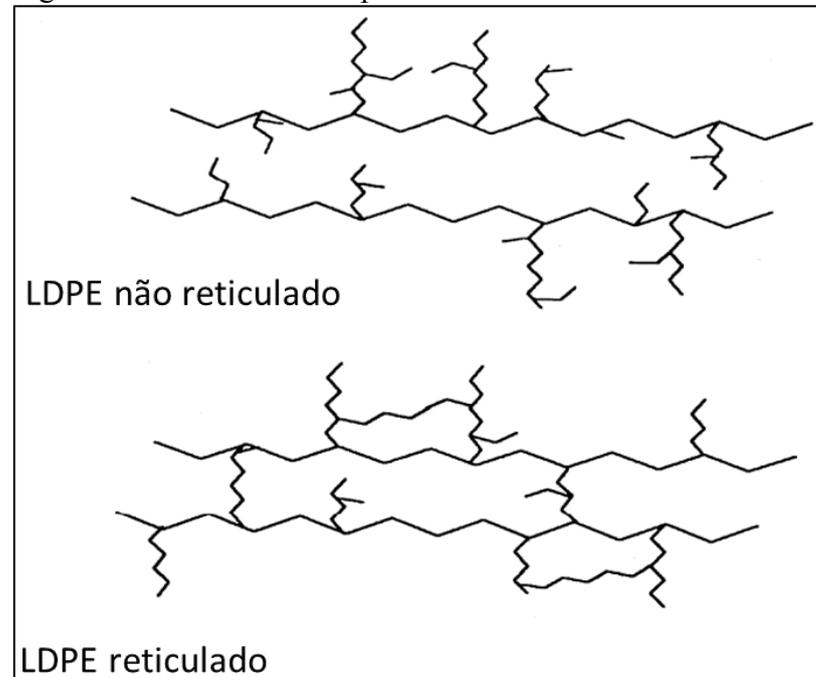
#### 2.4 POLIETILENO RETICULADO (XLPE)

O polietileno reticulado é amplamente utilizado como material de isolamento para cabos e fios elétricos e também em sistemas de tubulação de água quente, pois possui propriedades dielétricas e resistência ao calor que o diferem do polietileno não reticulado. Isto porque, a maior desvantagem do PE é a sua baixa temperatura de uso, e reticular o PE eleva esta temperatura (BARZIN; AZIZI; MORSHEDIAN; 2007).

As ligações cruzadas presentes em sua estrutura, ao mesmo tempo que conferem propriedades que permitem que o polietileno seja empregado nestas aplicações, dificultam ou impedem que o mesmo seja moldado e processado novamente (KLAUS, 1987). Além disso, as propriedades do polietileno reticulado dependerão da resina de base, do controle e grau de

reticulação (PEACOK, 2000, p. 25). A figura 3 apresenta a estrutura de um LDPE não reticulado e após a reticulação.

Figura 3 - Estrutura de um polietileno não reticulado e reticulado



Fonte: Autora “adaptado de” Tamboli, 2004

Os efeitos da reticulação sobre as propriedades físicas dos polímeros são principalmente influenciados pelo grau de reticulação, a regularidade da rede formada e a presença ou ausência de cristalinidade no polímero (BHATTACHARYA; RAY, 2009).

Segundo Morshedian e Hoseinpour (2009), após a reticulação o índice de fluidez diminui, conseqüentemente, a massa molar é aumentada. Quanto às propriedades mecânicas, a resistência à tração pode ser levemente aumentada ou não sofrer alterações, em contrapartida o alongamento na ruptura é diminuído e a resistência ao impacto é significativamente aumentada. Além disso, as propriedades térmicas, como resistência ao calor, apresentam grande aumento e a resistência química também é significativamente melhorada.

Dentre estas propriedades, a resistividade ao calor é a mais importante vantagem do XLPE em relação ao polietileno de baixa densidade, uma vez que, um cabo isolado com XLPE opera com temperatura de 90 °C, já o LDPE, por exemplo, opera com 75 °C. Os autores explicam que a temperatura do condutor é proporcional à quantidade de corrente enviada. Logo, o cabo de XLPE suporta maior energia do que um cabo de LDPE de mesmo tamanho. Isto porque, o XLPE é menos condutor que o LDPE. Quanto maior o teor de gel, maior a densidade de reticulação e maior a resistividade e quanto maior a resistividade, menos

condutor (BARZIN; AZIZI; MORSHEDIAN; 2007). Além da resistência ao calor, Bhattacharya e Ray (2009) relatam que um polímero reticulado é mais resistente à luz e outras ações físicas, dando-lhe boa estabilidade dimensional.

Há dois termos utilizados ao polietileno reticulado: XLPE e PEX. Geralmente, XLPE está associado à fios e cabos, já PEX à tubulações. Morshedian e Hoseinpour (2009) designam XLPE e PEX para polietileno reticulável e reticulado, respectivamente.

A reticulação do polietileno pode ser feita via peróxidos, silanos ou radiação. (KLAUS, 1987). Barzin, Azizi e Morshedian (2007) afirmam que dentre estes métodos, a reticulação com silano é mais adequada para a produção de isolamentos de fios e cabos e tubulações de água quente, por se tratar de um processo mais simples e que proporciona propriedades superiores ao produto final.

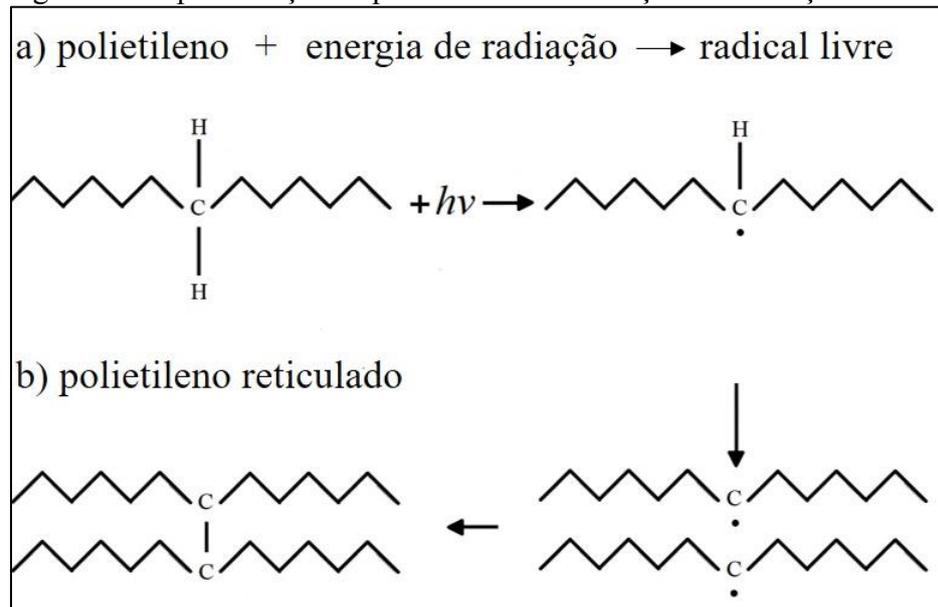
É tomado um cuidado especial para a mistura de agentes de reticulação para evitar a reticulação prematura durante o processamento. A temperatura durante a mistura não deve exceder o início da temperatura de decomposição dos agentes de reticulação. O tempo de mistura e o cisalhamento transmitidos durante a mistura devem ser ótimos para alcançar uma mistura uniforme, boa distribuição e dispersão e evitar excessiva geração de calor (SEN, 2009).

Os diferentes métodos de reticulação estão detalhados nos próximos tópicos.

#### **2.4.1 Reticulação via radiação**

Neste método, elétrons excitados, por meio de um feixe de elétrons, raios gama, ou radiação ultravioleta, são utilizados para atacar uma ligação carbono-hidrogênio, conforme figura 4, formando um radical livre. A maior vantagem é que não há risco de reticulação prematura, porém é um método de alto custo, e a necessidade de proteger os operadores da radiação são algumas das desvantagens que fazem com que este processo não seja tão utilizado (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

Figura 4 - Representação esquemática da reticulação via radiação

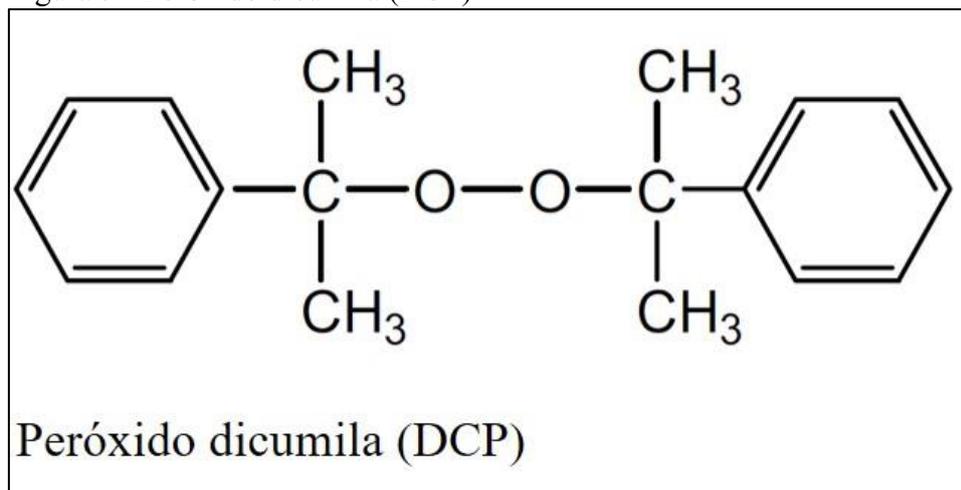


Fonte: Autora "adaptado de" Tamboli, 2004

#### 2.4.2 Reticulação via peróxido

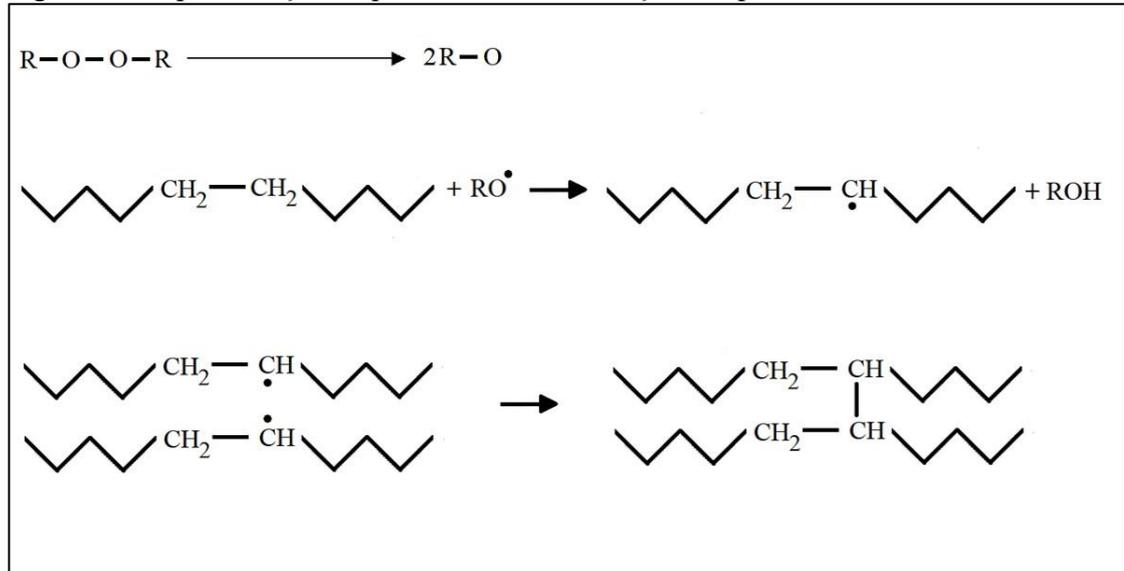
Neste método, são utilizados peróxidos, sendo o peróxido dicumila (DCP), observado na figura 5, o mais comumente utilizado pois, sua temperatura de decomposição é maior que a temperatura de processamento do polietileno, por exemplo. A representação esquemática da reticulação via peróxido pode ser observada na figura 6.

Figura 5 - Peróxido dicumila (DCP)



Fonte: Autora "adaptado de" Morshedian e Hoseinpour, 2009

Figura 6 - Representação esquemática da reticulação via peróxido



Fonte: Autora ‘adaptado de’ Tamboli, 2004

Assim, quando submetido a altas temperaturas, o peróxido se decompõe e criam ligações carbono-carbono para formar a rede em polietileno pela eliminação de átomos de hidrogênio. Por isso, o processamento em uma extrusora, por exemplo, exige um perfil de temperatura e pressão controlado para evitar a reticulação prematura. Existem métodos onde o polietileno é extrudado junto ao peróxido e outro onde o polietileno é extrudado e depois em um meio contendo peróxido, altas temperaturas e pressão, a reticulação ocorre. O alto custo de investimento e as altas taxas de resíduo são algumas desvantagens desse processo. (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

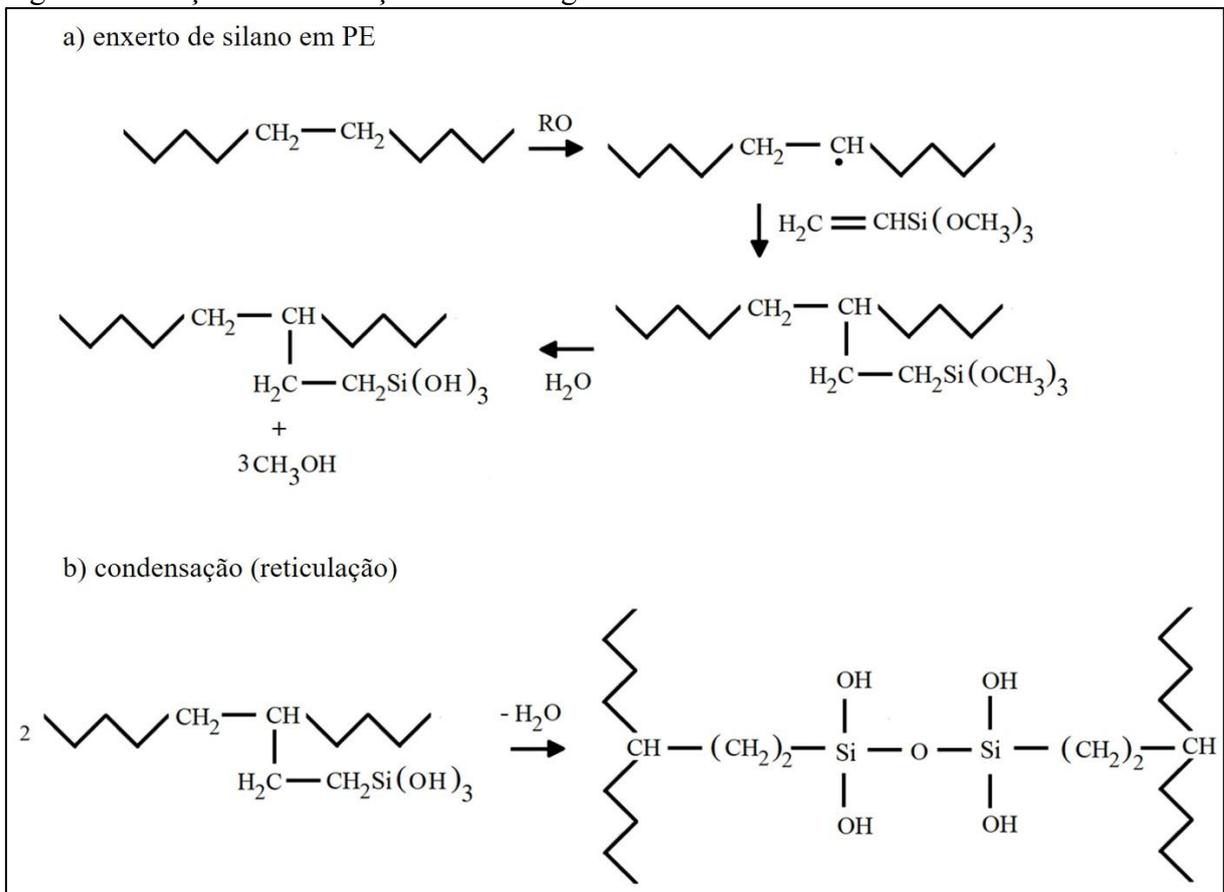
### 2.4.3 Reticulação via silano

Os agentes de acoplamento de silano são orgânicos e à base de silício que contêm dois tipos de substituintes inorgânicos e orgânico na mesma molécula. Alcoxis de vinil silano, por exemplo: vinilmetildimetoxissilano, viniltriethoxissilano, e viniltrimetoxissilano são adequados para esses tipos de reações devido à sua dupla ligação e capacidade de reticulação rápida, sendo o viniltrimetoxissilano, mais comumente usado na fabricação polietileno reticulado com silano (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

O método de enxerto de silano consiste em dois estágios. Na primeira fase, um silano é enxertado por meio de grupos vinílicos em polietileno por meio de radical livre iniciado com peróxido. Na segunda fase, o copolímero resultante é reticulado por meio da exposição à água quente ou vapor com a ajuda de um catalisador. A umidade leva a hidrólise

de grupos alcoxi de silano e, depois disso, estes grupos hidroxilo se condensam para formar um siloxano estável, ou seja, as ligações cruzadas. A etapa de enxerto pode ser realizada enquanto o polímero está em estado fundido e a etapa de reticulação normalmente ocorre após o polímero enxertado ter sido moldado no produto final e está abaixo da sua temperatura de fusão. O fácil processamento, baixo capital de investimentos e propriedades favoráveis de processamento são as vantagens do método via silano (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009). A figura 7 apresenta a reação de reticulação de um polietileno via silano.

Figura 7 - Reação de reticulação de um PE graftizado via silano



Fonte: Autora 'adaptado de ' Tamboli, 2004

O termo "polímero reticulável de silano" refere-se a um polímero enxertado com silano destinado a curar, mas ainda não foi curado, e o termo "silano reticulado (curado)" refere-se a um produto que já foi submetido à etapa de cura por umidade e é o produto que se destina para o uso. Com base na possibilidade de realizar os dois estágios de reticulação de silano juntos ou separadamente, dois processos foram introduzidos, nomeadamente Sioplas® e Monosil® (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

### **2.4.3.1 Sioplas**

Processo Sioplas® foi desenvolvido em 1968 por Midland Silicones Co. (Dow Corning Co.) Nesse método, uma mistura de silano e peróxido é adicionada ao polietileno fundido, levando a reação de enxerto de silano, que é uma reação em cadeia clássica de radicais livres envolvendo um catalisador. A reação de enxerto de silano é geralmente realizada em polietileno fundido por meio de extrusão reativa, onde uma extrusora é usada como reator de ação contínua (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

### **2.4.3.2 Monosil**

Processo Monosil®, anunciado pela BICC Limited e Estabelecimentos Maillefer SA em 1974. Consiste em processar o material usando uma extrusora especialmente projetada com uma alta relação L:D. O silano é enxertado em polietileno e o produto é reticulado na presença de umidade. Nesse processo, todas as matérias primas são alimentadas diretamente na extrusora e existe o risco de prematura e excessiva reticulação (MORSHEDIAN; HOSEINPOUR, 2009).

Em geral o processo de reticulação via silano é o mais vantajoso, quando comparado a reticulação por radiação ou via peróxido. Trata-se de um processo mais flexível, de fácil operação, altas taxas de produção e envolve um baixo custo de investimento inicial, porém, o custo da matéria prima é um pouco elevado. Entre o sioplas e o monosil, ambos possuem versatilidade quanto as resinas base e rápida cura, porém, enquanto no sioplas a matéria prima tem custo relativamente elevado e consiste em duas etapas. Já o monosil, apresenta um alto capital de investimento, é limitado ao uso de alguns aditivos e gera altas taxas de refugo.

Como já mencionado, em função das reticulações este material não pode ser reciclado via processos normais de transformação. Fundamentado em estudos, já citados no início deste trabalho, será estudado uma possível aplicação deste resíduo como modificador de impacto em polipropileno. Nas próximas seções serão descritos conceitos acerca do PP e modificadores de impacto.

## 2.5 POLIPROPILENO

O polipropileno é um material termoplástico versátil, compatível com várias técnicas de processamento e usado em diferentes aplicações comerciais. É um dos *commodities* mais utilizados, juntamente ao PE e o PVC (MAIER; CALAFUT, 1998).

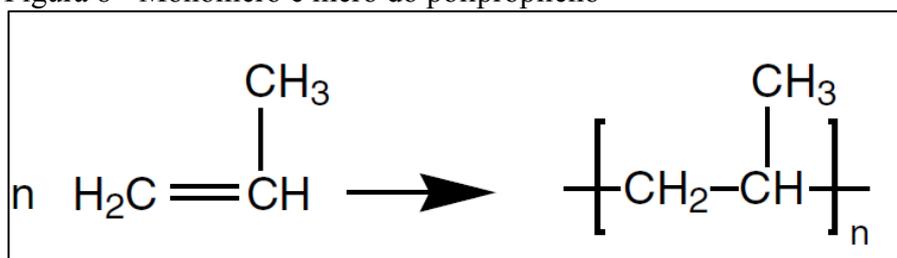
Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (2016), o PP é a segunda resina mais consumida no Brasil depois do PE, representando 22,3%.

### 2.5.1 Polimerização

O polipropileno é produzido a partir do gás proveniente do refinamento do petróleo, na presença de catalisador e, controle rigoroso de temperatura e pressão. O monômero propileno é composto por carbono e hidrogênio e insaturações (MAIER; CALAFUT, 1998).

O catalisador organometálico reage com o propileno proporcionando a ação de um sítio reativo. Conforme a reação se propaga, ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Uma cadeia longa e linear é formada constituída por átomos de carbono e grupos laterais metil. Por fim a reação é terminada e o polipropileno é obtido (MAIER; CALAFUT, 1998). Na figura 8 pode ser observado o monômero e o mero do polipropileno.

Figura 8 - Monômero e mero do polipropileno



Fonte: Harper, 2000

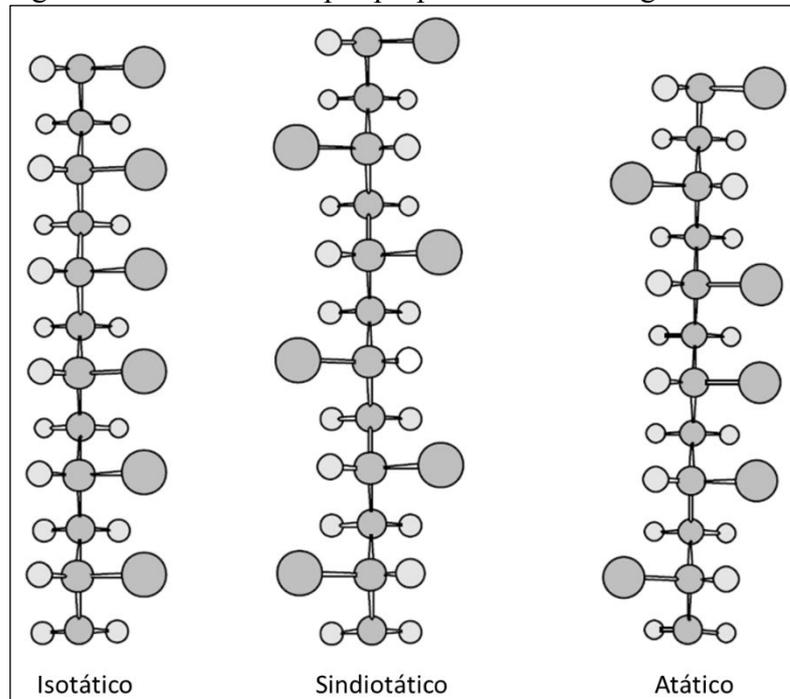
### 2.5.2 Taticidade do polipropileno

O polipropileno quanto à sua orientação, conforme observado na figura 9, pode ser isotático, sindiotático e atático. Essa orientação depende da posição espacial do grupo metil. Em configurações isotáticas os grupos laterais metil apresentam regularidade na cadeia e estão dispostos do mesmo lado em relação ao plano de átomos de carbono da cadeia principal. Este PP é o mais comum comercialmente e possui alto grau de cristalinidade. Já na configuração sindiotática os grupos estão dispostos de forma alternada. A configuração atática

consiste na aleatoriedade dos grupos laterais. Esta configuração impede e dificulta a cristalinidade do polímero (MAIER; CALAFUT, 1998).

Todas estas situações dependem do catalisador usado e as condições de polimerização.

Figura 9 - Taticidade do polipropileno - estereoregularidade



Fonte: Autora ‘adaptado’ Harper, 2000

A estrutura e a estereoregularidade afetam as propriedades. Segundo Calafut (1988), a estrutura isotática do PP e o alto teor de cristalinidade resultam em boas propriedades mecânicas, como rigidez e resistência à tração. O PP sindiotático apresenta boa resistência ao impacto. Já o PP atático, em função do seu baixíssimo teor de cristalinidade, resulta um polímero amorfo muito usado para adesivos, por exemplo.

## 2.6 MODIFICADOR DE IMPACTO

Em busca de melhorias e otimização no processamento e propriedades, aditivos são utilizados. Estes exercem uma função importante desde a polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Assim, um mesmo polímero pode ser utilizado para fabricação de produtos completamente diferentes (RABELO, 2000).

Segundo Rabelo (2000), os aditivos devem ser eficientes em sua função, ou seja, atingir as propriedades exigidas ao produto, utilizando a menor quantidade necessária de aditivo, uma vez que, os aditivos nem sempre são de baixo custo. Os aditivos também devem

ser de fácil dispersão, estáveis nas condições de processamento e serviço, atóxicos sem provocar gosto ou odores e não afetar negativamente as propriedades do polímero.

Dentro dos variados tipos de aditivos, estão os modificadores de impacto, utilizados para suprir limitações presentes em alguns polímeros, como por exemplo, a baixa resistência ao impacto.

Os modificadores de impacto são usados em uma variedade de resinas termoplásticas, principalmente no PP. Sua seleção para aplicação depende do tipo da matriz e das propriedades desejadas. Isto implica em compatibilidade, desempenho e custo. (HARPER, 2000, p. 282).

A função de um modificador de impacto é melhorar a tenacidade do polímero, quando este requer resistência ao impacto, principalmente em baixas temperaturas. Esta tenacificação pode ser feita por meio de adição de partículas de borracha por meio da mistura mecânica, ou polimerizar um polímero amorfo na presença de um componente elastomérico, formando assim um copolímero do tipo enxertado. (RABELO, 2000, p. 211).

”Características estruturais do elastômero, tais como resistência na ruptura e Tg, bem como características morfológicas da blenda, tais como: concentração de elastômero, tamanho médio da partícula e sua distribuição, distância entre partículas, etc., definem o grau de tenacificação da blenda” (CANEVAROLO 2010, p. 215).

Dentre os elastômeros, será detalhado o EPM usado neste trabalho como agente compatibilizante.

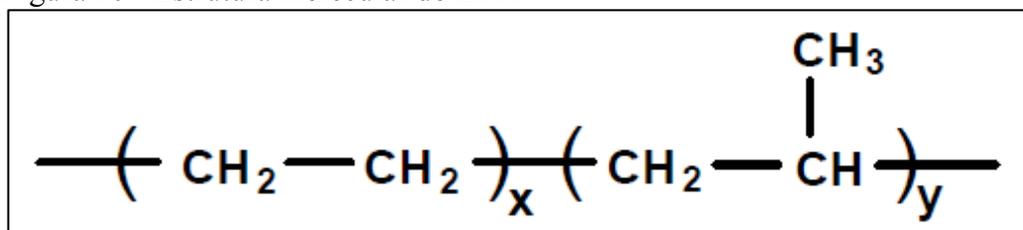
### **2.6.1 Borracha de Etileno Propileno (EPM)**

Na década de 1970, muitas empresas que fornecem polipropileno ou copolímero de etileno propileno começaram a comercializar misturas desses dois polímeros. Eles receberam rápida aceitação na indústria automotiva e também na aplicação para isolamento de cabos (BRYDSON, 1999). As borrachas e elastômeros de etileno-propileno, denominadas EPM e EPDM, continuam a ser uma das mais utilizadas e borrachas sintéticas de crescimento mais rápido com aplicações especiais e de uso geral (INTERNACIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2012). Na figura 10 é possível observar a estrutura química do EPM.

Na gama de borracha de etileno-propileno (EP), existem dois ramos ligeiramente diferentes: EP copolímero, também conhecido como EPM ou EPR e contém apenas

monômeros de etileno e propileno e o terpolímero EP, também conhecido como EPT ou EPDM, composto de etileno, propileno e um terceiro monômero chamado dieno.

Figura 10 - Estrutura molecular do EPM



Fonte: Simpson, 2002

A copolimerização de etileno e propileno produz copolímeros úteis, evitando a cristalização de ambos os polímeros se o teor de etileno estiver na faixa de 45-60%. Os graus com maior teor de etileno, 70-80%, podem cristalizar parcialmente. A polimerização e as tecnologias de catalisadores em uso hoje oferecem a capacidade de projetar polímeros para atender a aplicação específica e exigente necessidades de processamento (SIMPSON, 2002).

Logo, ao variar as proporções de monômeros e o método pelo qual os monômeros são combinados, resultam em uma ampla gama de viscosidades de Mooney, variando de amorfo a semicristalino. Para obter uma borracha essencialmente deve ocorrer a vulcanização ou cura. Está é a diferença sutil entre EPM e EPDM. O EPM possui uma insaturação em sua cadeia principal, assim só pode ser vulcanizado com peróxido. Já o EPDM, o monômero de dieno adicional fornece um site de cura que permite que o polímero seja vulcanizado com peróxido ou enxofre (SIMPSON, 2002).

As borrachas de etileno-propileno possuem boa resistência ao calor, à oxidação, ao ozônio e ao envelhecimento. Como elastômeros não polares, possuem boa resistividade elétrica, bem como resistência a solventes polares e flexibilidade sob baixa temperatura com pontos de Tg em torno de -60°C (INTERNACIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS, 2012).

## 2.7 MECANISMO DE UM SISTEMA TENACIFICADO

Quanto aos mecanismos de tenacificação segundo a definição, para que um material apresente comportamento dúctil é preciso que haja uma grande quantidade de deformação antes da fratura (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Rabello (2013) afirma também, que um polímero amorfo ou semi-cristalino apresenta baixa resistência ao impacto devido à baixa mobilidade molecular, dificultando os

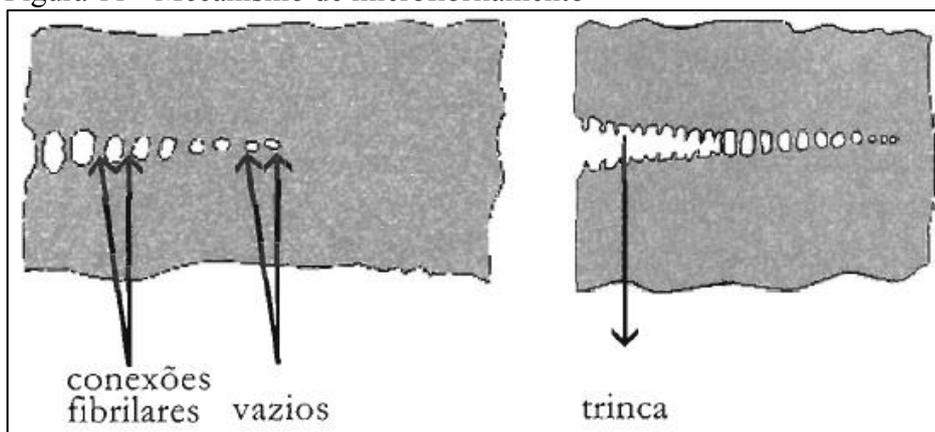
mecanismos de deformação que são, os responsáveis pela dissipação da energia aplicada durante uma solitação mecânica. Assim, ao adicionar modificadores de impacto formam-se mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia aplicada que seria, de outra forma, utilizada para estender falhas ou trincas existentes

Quanto ao comportamento mecânico, o tenacificante aumenta a deformação na ruptura e diminui o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento, o que resulta no aumento na energia absorvida durante a deformação e fratura e, conseqüentemente, um aumento na resistência ao impacto. Essa melhora na resistência ao impacto só ocorre quando o tenacificante forma uma fase imiscível, que potencializa os mecanismos de deformação por microfibrilamento ou cisalhamento (DE PAOLI; RABELLO, 2013). Os mecanismos de deformação podem ser:

### 2.7.1 Microfibrilamento (*crazing*)

Durante a deformação de polímeros vítreos surgem microfissuras constituídas por 50% de polímero altamente orientado e 50% de vazios a partir de defeitos internos ou superficiais. A vantagem deste mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões e não a concentração de tensões como no caso de defeitos isolados, o que possibilita uma dissipação de energia significativa antes da formação de trincas catastróficas (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Figura 11 - Mecanismo de microfibrilamento

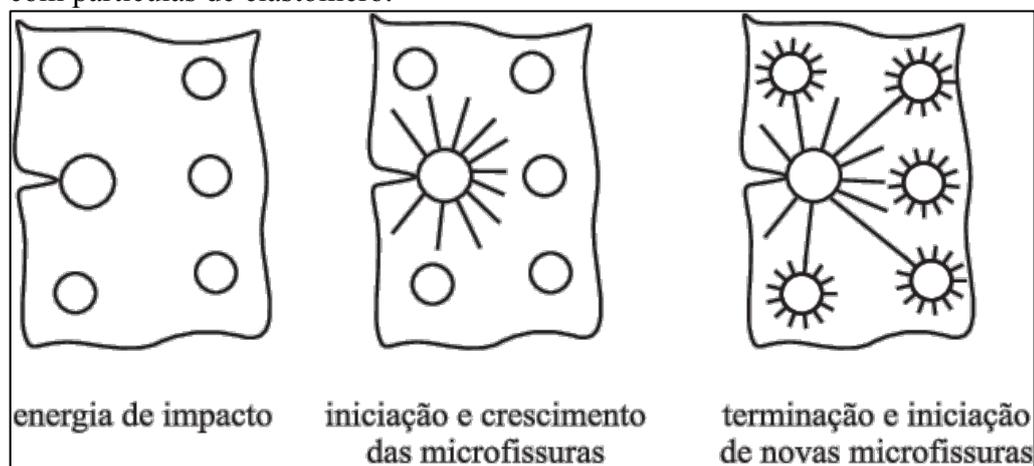


Fonte: De Paoli e Rabello, 2013

O crescimento de fissuras é interrompido quando encontram uma partícula de elastômero. É importante além da concentração, controlar o tamanho de partícula, assim consegue-se distribuir melhor as tensões e conseqüentemente aumentar a área superficial das fissuras (DE PAOLI; RABELLO, 2013). Em alguns tipos de polímeros o microfibrilamento

(figura 11 e 12) não é o mecanismo dominante de deformação, e se deformam com a formação de bandas de cisalhamento, descritas na seção seguinte.

Figura 12 - Esquema do mecanismo de microfibrilamento de uma blenda tenacificada com partículas de elastômero.



Fonte: Grassi, 2008

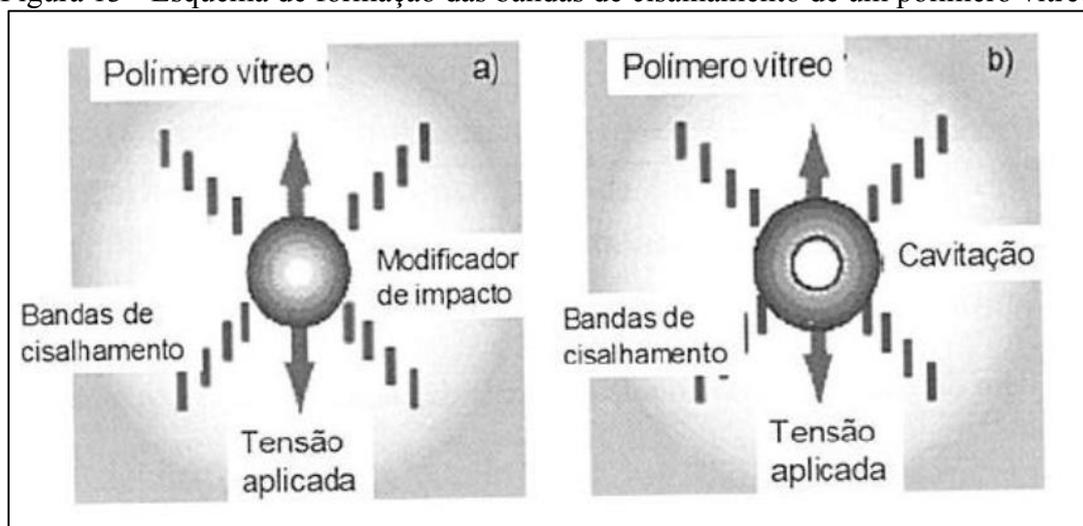
### 2.7 2 Escoamento por cisalhamento (*shear banding*)

Há alguns polímeros que apresentam transições vítreas secundárias e se deformam pelo mecanismo de elasticidade forçada com a formação de bandas de cisalhamento. Estes processos de deformação possibilitam a dissipação da tensão por meio da cavitação (figura 13), evitando a formação de trincas (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

O mecanismo de microfibrilamento é dilatacional, devido a presença de vazios na estrutura. Já o mecanismo de escoamento por cisalhamento não é dilatacional, não ocorrendo assim, a variação de densidade durante a deformação. Esse mecanismo dissipa a energia aplicada sem provocar fissuras, sendo ente menos danoso. Também é observado o embranquecimento tanto em polímeros que se deformam por microfibrilamento ou cisalhamento (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

No microfibrilamento a presença de vazios difrata a luz gerando opacidade. Já por cisalhamento atribui-se o embranquecimento à cavitação ou descolamento das partículas de elastômero, criando-se também vazios imediatamente antes do escoamento por cisalhamento. O mecanismo predominante dependerá do polímero-base e de variáveis como tamanho de partícula, dispersão e condições de ensaio (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Figura 13 - Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo



Fonte: De Paoli e Rabello, 2013

Os tenacificantes então, são elastômeros e apresentam uma baixa miscibilidade com o polímero e o comportamento mecânico está intimamente relacionado com a sua morfologia.

Como já mencionado na introdução, uma das motivações deste estudo em utilizar o PP como matriz para incorporação do XLPE, se deve ao fato de o PP ter seu impacto modificado para as mais diversas aplicações, somado ao fato do XLPE contribuir para o aumento da resistência ao impacto do PE. Os principais modificadores utilizados em PP são as borrachas EPM e EPDM, por meio de misturas mecânicas. Os produtos obtidos encontram grandes campos de aplicação, notadamente na indústria automobilística, para confecção de componentes submetidos a impactos, como para-choques. Isto porque o uso do PP em temperaturas próximas a sua temperatura de transição vítrea ( $5^{\circ}\text{C}$ ) é limitado em função da perda de tenacidade nestas condições. Assim, modifica-lo com elastômeros permite seu uso em temperaturas mais baixas (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

As características do modificador de impacto têm influência direta no comportamento ao impacto obtido. Por exemplo, borrachas de copolímero etileno-propileno conferem propriedades diferentes conforme a proporção dos comonômeros presentes, afetando a temperatura de transição vítrea do modificador e a miscibilidade com o PP (RABELLO, 2000).

Borrachas com teor muito elevado de propileno, formarão misturas miscíveis com o PP, não havendo a formação de partículas dispersas de borracha, necessária para o mecanismo de tenacificação. Em proporções mais equilibradas de etileno e propileno, a fase dispersa é formada e, aliada com uma  $T_g$  mais baixa, se tem um grande efeito de tenacificação no polipropileno (RABELLO, 2000).

## 2.8 RESÍDUOS SÓLIDOS

A empresa japonesa *Furukawa Electric's* participa de forma ativa de programas que visam a redução e reuso de resíduos industriais, buscando desenvolver tecnologias de reciclagem. Tokuda et al. (2003) afirmam que uma proporção considerável de alguns materiais, usados em revestimento de fios e cabos, são reciclados. Já outros, como o XLPE, por exemplo, exceto uma parte que é reciclada termicamente como combustível, são descartados como resíduos industriais em aterros. Além disso, estima-se que são geradas cerca de 10 000 toneladas de resíduos por ano no Japão.

Além disso, cerca de 40 mil toneladas/ano de cabos são recicladas na Suécia, sendo 15 mil toneladas provenientes de cabos ao final de sua vida útil, e apenas 20% destes resíduos não são reciclados (BOSS, 2014).

Segundo a Abiplast (2016) dentre os principais setores consumidores de transformados plásticos, a construção civil está em primeiro lugar, representando 23,4% deste consumo. O polietileno reticulado, aplicado como material de isolamento elétrico em fios e cabos e, também em tubulações para transporte de água quente e sistemas de aquecimento, está inserido neste contexto, o que mostra a importância do desenvolvimento de pesquisas e soluções para o reaproveitamento de resíduos de XLPE.

Quanto às características da indústria de reciclagem de material plástico pós-consumo no Brasil, 80,3% destes materiais, são recolhidos por caminhões e levado para lixões, aterros ou destinados para reciclagem. Nestes dados não são levados em consideração os resíduos industriais, aqueles gerados durante ou após o processamento, como por exemplo, o XLPE (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2016).

Segundo Piva e Wiebeck (2004, p.4), todo o material que não possui mais valor ou utilidade é denominado resíduo ou lixo. Os resíduos são classificados de acordo com a sua origem, por exemplo, o lixo que descartamos em nossa residência é definido como resíduo sólido urbano, já os descartados por indústrias, denomina-se resíduos sólidos industriais. O resíduo em estudo provém de cabos e fios elétricos que, podem ser produzidos tanto durante o processo, como no pós-processo ou pós-consumo. Além disso, três aspectos devem ser considerados e são observados no resíduo de XLPE: seu volume crescente, a complexidade do resíduo e a poluição visual (PIVA; WIEBECK, 2004, p.11).

Como já mencionado, um dos maiores problemas do XLPE é o descarte inadequado, hoje destinado a aterros ou incineração (BOSS; HAGSTRÖM, 2009). É importante ressaltar que, segundo a Lei nº 12.305/10 Art. 3º Inciso VII, que institui a Política Nacional de

Resíduos Sólidos (PNRS), quanto à política de destinação final de resíduos sólidos, denomina como os geradores de resíduos, os domicílios, comércios, indústrias e todos os outros setores da sociedade. Define-se como destinação final ambientalmente adequada, que abrange as legislações vigentes do Brasil, a reutilização, reciclagem, compostagem, incineração, biodigestão e aterros sanitários, sendo a destinação em lixões e em aterros, controlados ambientalmente, inadequada. A Lei limita a destinação com o termo “final”, eliminando o trânsito infinito de resíduos. O artigo 9º da Lei nº 12.305/10 estabelece uma ordem de prioridade na gestão de resíduos. Em primeiro lugar a não geração, em segundo redução, terceira reutilização, quarto reciclagem, quinto tratamento, e em sexto a disposição final. (BRASIL, 2010).

A Lei responsabiliza os geradores de resíduos, especialmente do setor industrial, pela logística reversa, que visa recolher produtos e embalagens pós-consumo e, assegurar o reaproveitamento ou reestabelecer e o inserir em novos ciclos produtivos no qual produtos eletroeletrônicos e seus componentes estão incluídos, assim como pneus, pilhas, baterias, lâmpadas, entre outros (BRASIL, 2010).

Fundamentado nestes conceitos, é possível observar, que segundo a Lei, a destinação hoje do XLPE é ambientalmente adequada, desde que destinado a aterros sanitários, o que geralmente não ocorre, pois segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) (2015), apenas 40% dos municípios dispõem de aterros sanitários e, 60% dispõem de lixões e aterros controlados. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015). Isto porque o custo para manter aterros sanitários é alto e mesmo que este índice aumentasse, a população não tem bons hábitos de reciclagem, assim, além dos resíduos gerados na indústria, dificilmente fios e cabos, ao fim de sua vida útil são e serão destinados adequadamente, o que agrava o problema.

Hoje, a destinação se engloba na sexta ordem de prioridade, o que ressalta a importância deste trabalho que não envolve a não geração ou redução de resíduos de XLPE, mas propicia a reciclagem, agregando valor econômico ao resíduo. Por esta razão, estudos como o deste trabalho de pesquisa são de extrema importância e podem contribuir para novas tecnologias de reciclagem, viabilizar novas aplicações e melhorias em polímeros existentes, além de minimizar os impactos ao meio ambiente.

## 2.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial é aplicado quando se tem uma combinação de dois ou mais grupos de tratamentos ou fatores, onde normalmente tem-se de 2 ou 3 fatores, cada um com diferentes níveis. Quando todas as combinações possíveis estão presentes no experimento, tem-se um experimento fatorial completo, caso contrário, tem-se um experimento incompleto ou fracionário. Em um experimento, quando os níveis de diferentes fatores são combinados, é possível determinar se existe interação entre os níveis de diferentes fatores. Quando ocorre a interação, pode-se então, estudar o comportamento de cada fator dentro de níveis do outro fator por meio da decomposição da soma de quadrados na análise de variância (ANJOS, 2004).

Os experimentos conduzidos num esquema fatorial permitem que se façam inferências sob vários aspectos, por exemplo, determinar qual combinação de níveis de fatores:

- a) Fator: uma causa de variação conhecida e de interesse do pesquisador (um tipo de tratamento);
- b) Nível: uma subdivisão do fator. Pode ser quantitativo ou qualitativo.
- c) Efeito principal: pode-se estudar isoladamente o efeito de cada fator no experimento;
- d) Efeito da interação: quando existir, pode-se estudar o comportamento de cada fator, na presença ou ausência de níveis dos demais fatores. A interação ocorre somente entre níveis de diferentes fatores (ANJOS, 2004).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos estão descritos nesta seção.

#### 3.1 MATERIAIS

O polipropileno homopolímero Braskem H 301 utilizado na forma de grânulos, possui densidade de  $0,905 \text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez (IF) de  $10,0 \text{ g/10min}$  ( $230 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$ ), doado pela empresa Aditive.

O resíduo de XLPE micronizado é proveniente de rejeitos de uma indústria de revestimento de fios e cabos elétricos, doado pela empresa FAEX Soluções Ambientais Ltda. O espectro de FTIR ilustrado no apêndice C, mostra que possivelmente o XLPE é proveniente da reticulação via silano.

O compatibilizante EPM (copolímero amorfo de etileno-propileno) contém 49% de etileno, e foi cedido na forma de pedaços de um fardo, pela empresa Arlanxeo.

#### 3.2 MÉTODOS

Nas subseções seguintes, estão descritos os métodos aplicados a este trabalho.

##### 3.2.1 Planejamento experimental

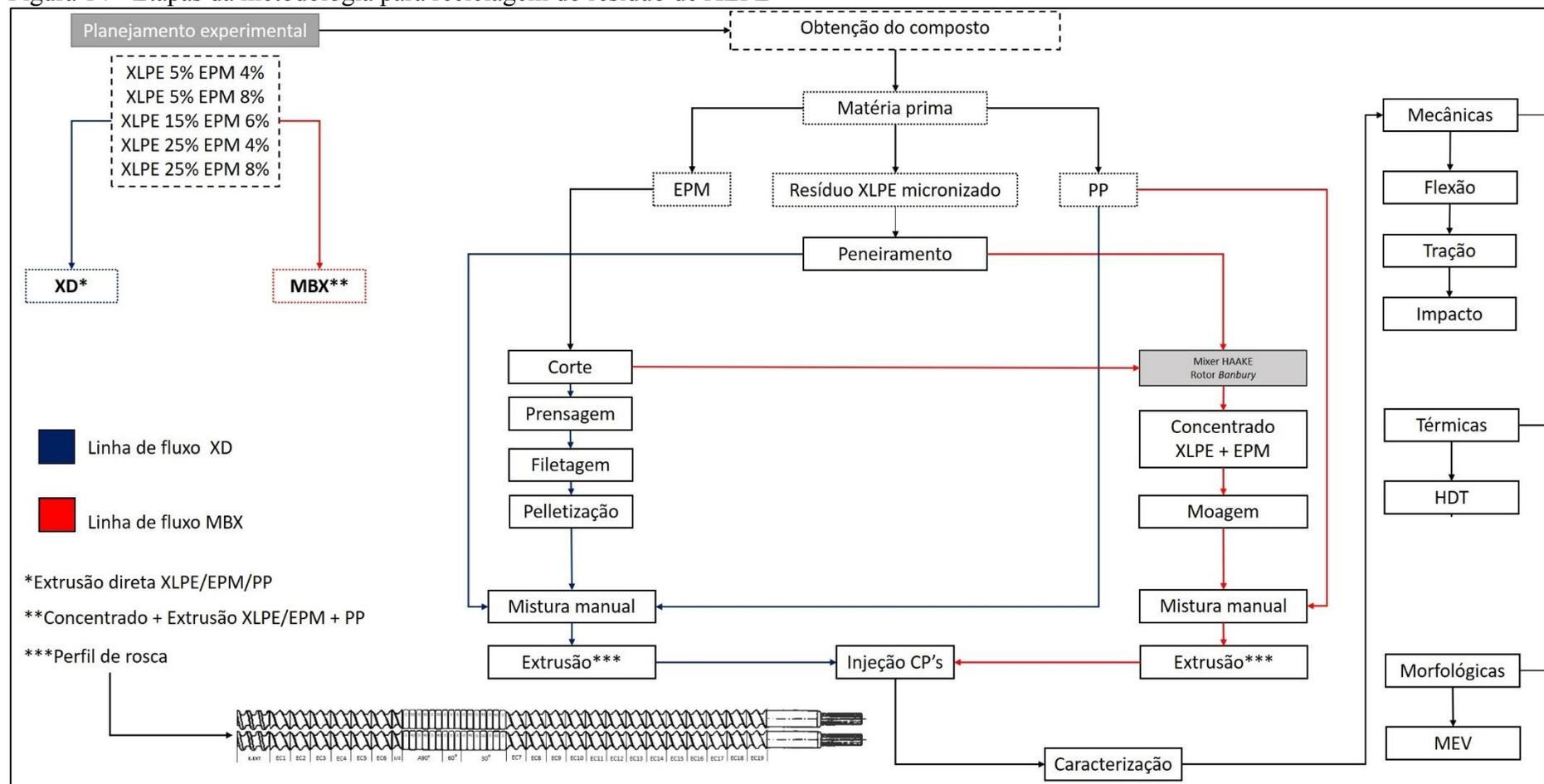
A metodologia de planejamento fatorial de experimentos foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis independentes: teor de XLPE e teor de EPM nas propriedades mecânicas, térmicas, e morfológicas do polipropileno.

Os níveis das variáveis independentes utilizadas no planejamento de experimentos foram: teor de XLPE (5, 15 e 25%) e teor de EPM (4, 6 e 8%). O tratamento estatístico dos dados foi efetuado utilizando o software Statistica®.

Neste trabalho utilizou-se a distribuição p para analisar a significância dos efeitos. Quanto mais significativo for o efeito do fator sobre a variável de resposta, menores serão os valores da distribuição p. Os fatores são considerados significativos com 95% de confiança, se os efeitos apresentarem valores de p menor que 0,05.

As etapas desta metodologia estão descritas nesta subseção e um panorama pode ser visualizado na figura 14.

Figura 14 - Etapas da metodologia para reciclagem do resíduo de XLPE



Fonte: Autora

### 3.2.2 Obtenção do composto

As formulações foram determinadas por meio de um planejamento estatístico fatorial  $2^2$  com ponto central, composto por duas variáveis independentes, sendo, concentração de XLPE e EPM, em dois níveis, superior (+1) e inferior (-1) e ponto central (0), conforme tabela 1.

Tabela 1 - Resumo dos compostos estudados, segundo planejamento experimental  $2^2$  com ponto central.

Composto	Variáveis descodificadas		Variáveis codificadas	
	Teor de XLPE (%m)	Teor de EPR (%m)	%XLPE	Teor de XLPE
1	5	4	-1	-1
2	5	8	-1	+1
3	25	4	+1	-1
4	25	8	+1	+1
5	15	6	0	0

Fonte: Autora.

Após determinar e definir o planejamento experimental, o resíduo de XLPE micronizado, foi peneirado, a fim de obter um resíduo com tamanho médio de partícula de 500  $\mu\text{m}$ , detalhado na subseção a seguir.

### 3.2.3 Peneiramento do XLPE

O peneiramento foi realizado em um vibrador eletromagnético Produstest modelo "T" Telastem peneiras para análise Ltda. Utilizou-se um conjunto de peneiras, de malha ASTM #20, #30, #35, #40 que correspondem a 850, 600, 500 e 425  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Inicialmente algumas amostras retidas na peneira de malha #35 (500  $\mu\text{m}$ ) com parâmetros de tempo e intensidade de vibração diferentes foram destinadas para análise do tamanho de partícula, a fim de verificar qual apresentaria uma curva de distribuição mais estreita e coerente ao tamanho médio de partícula fixado para este trabalho, uma vez que as únicas variáveis são as concentrações de XLPE e EPM. Após definir a condição que apresentou curva estreita com tamanho médio de 500  $\mu\text{m}$ , foi estabelecido um tempo de 20 minutos, com intensidade de vibração 8.

O conjunto de peneiras foi alimentado com aproximadamente 120 g de XLPE micronizado e a quantidade retida na peneira desejada foi de aproximadamente 30 g.

### 3.2.4 Preparo do elastômero EPM

O corte do elastômero inicialmente consistiu em três etapas: fatiar, filetar e cortar em grânulos, manualmente, com o auxílio de uma tesoura. Após o corte foram armazenados em embalagem plástica à temperatura ambiente, porém o elastômero quando condicionado a esta temperatura tende a escoar e assumir um aspecto pegajoso, assim o material já cortado grudou e a amostra foi perdida. A fim de solucionar e otimizar este procedimento, estes pedaços foram prensados a frio entre duas chapas metálicas, aplicando 12 toneladas por 3 vezes e conservados sob refrigeração sobre uma chapa e embalado com plástico, evitando colocar uma amostra sobre a outra. As amostras foram filetadas, e posteriormente cortadas em grânulos e colocadas dentro de um recipiente contendo XLPE micronizado, previamente pesados, de acordo com as respectivas composições, definida neste trabalho. Assim, o XLPE em pó recobria os grânulos de elastômero, evitando que os mesmos grudassem uns aos outros. Procurou-se manter um padrão de corte e tamanho, próximos ao tamanho dos grânulos de PP. Na figura 15 é possível observar EPM.

Figura 15 - EPM – Copolímero de etileno-propileno (a) pedaço do fardo (b) em cubos



Fonte: Autora

Observou-se durante as primeiras análises morfológicas realizadas no MEV, apresentada em resultados e discussões, fraca adesão entre as fases. Por esta razão, um segundo composto foi preparado, seguindo o mesmo planejamento estatístico, realizando-se a pré mistura composta por XLPE + EPM.

Para as formulações do composto em que foi realizada a pré-mistura no banbury (concentrado XLPE + EPM), que será detalhada na seção seguinte, o elastômero foi cortado em cubos, como pode ser observado na figura 15 (b).

### 3.2.5 Preparação do concentrado XLPE e EPM

A pré-mistura foi realizada em uma câmara de mistura (HAAKE PolyLab OS Rheomix) com rotor banbury, a 150 °C, durante 5 minutos e velocidade de 50 rpm. Este processo está ilustrado na figura 16.

As formulações do concentrado foram calculadas de acordo com a capacidade máxima do equipamento, total de 50 g, para as formulações por extrusão de 1 kg (tabela 2).

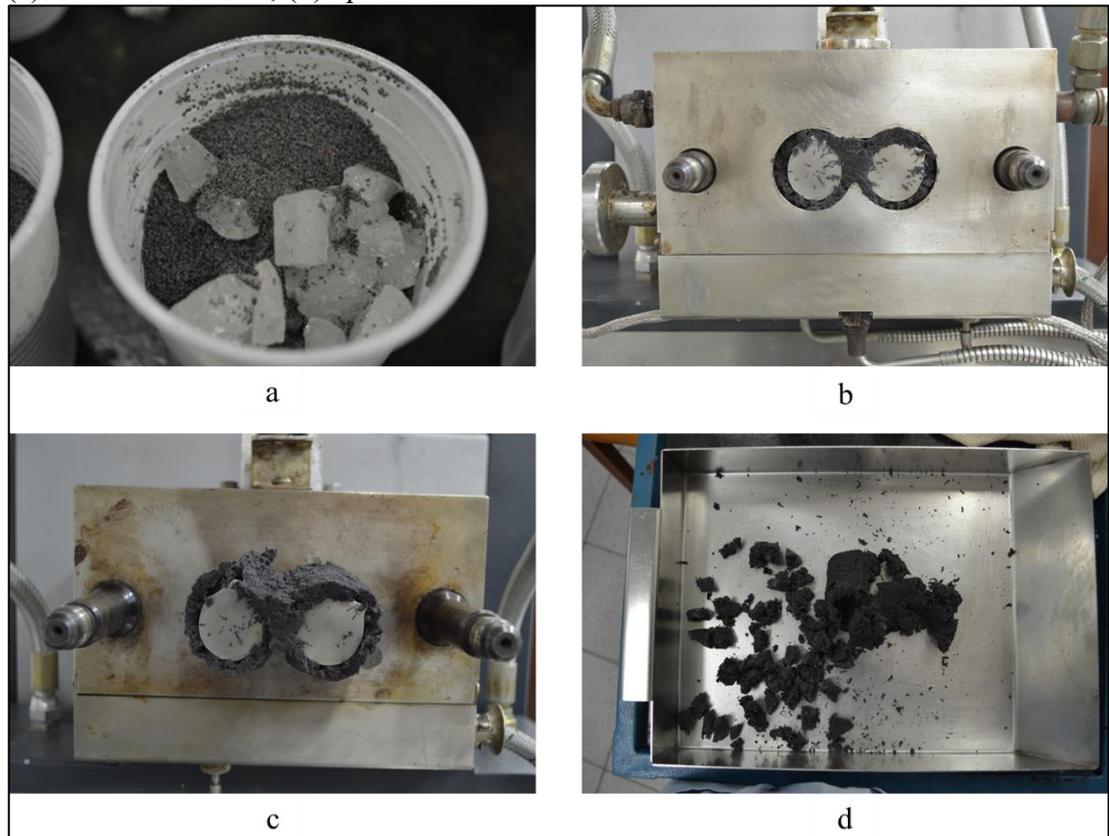
Tabela 2 - Formulação da pré-mistura XLPE/EPM.

Composição (Preparo 50 g)	FORMULAÇÃO CONCENTRADO XLPE/EPM		QUANTIDADE NECESSÁRIA (1 kg)
	XLPE (g)	EPM (g)	CONCENTRADO
<b>1- XLPE 5 EPM 4</b>	27,78	22,22	90 g
<b>2 - XLPE 5 EPM 8</b>	19,23	30,77	130 g
<b>3 - XLPE 15 EPM 6</b>	33,715	16,285	210 g
<b>4 - XLPE 25 EPM 4</b>	43,105	6,895	290 g
<b>5 - XLPE 25 EPM 8</b>	37,88	12,1 2	330 g
TOTAL de composições	TOTAL XLPE para produção de (50 g CONCENTRADO)	TOTAL EPM para produção de (50 g CONCENTRADO)	TOTAL de concentrado para formulação de 1 kg CONCENTRADO (XLPE/EPM + PP puro)

Fonte: Autora

A pesagem foi realizada em uma balança analítica. Após o tempo de mistura, a massa foi retirada e cortada em pedaços menores com o auxílio de uma espátula para facilitar a moagem posteriormente, realizada em um moinho de facas.

Figura 16 - Pré mistura no mixer com rotor banbury. (a) formulação XLPE/EPM; (b) e (c) mistura no mixer; (d) após mistura.

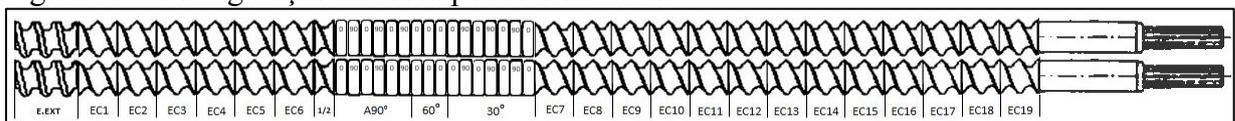


Fonte: Autora

### 3.2.6 Extrusão do composto

Os compostos PP/XLPE/EPM foram misturados fisicamente por tamboreamento manual. A extrusão dos compostos e do PP puro foi realizada em uma extrusora (HAAKE Polylab OS Rheomex PTW 6) dupla rosca corrotacional com perfil composto por elementos de condução e cisalhamento, conforme figura 17, com diâmetro (D) 16 mm e razão de comprimento sobre diâmetro (L/D) 25, alimentação 20%, velocidade da rosca de 250 rpm e perfil de temperatura de 180 °C – 210 °C. Os parâmetros do processo estão detalhados na tabela 3.

Figura 17 - Configuração da rosca pouco cisalhante.



Fonte: Autora

Tabela 3 - Parâmetros do processo de extrusão

Zona	1 (alimentação)	2	3	4	5	6 (cabeçote)
Temperatura (°C)	<b>180</b>	<b>185</b>	<b>190</b>	<b>195</b>	<b>200</b>	<b>210</b>
Torque	30 - 40			N/m		
Rotação	250			rpm		

Fonte: Autora

O monofilamento foi resfriado em uma calha de resfriamento com água à temperatura ambiente, para posterior granulação e injeção dos corpos de prova.

### 3.2.7 Obtenção dos corpos de prova

Antes da injeção, os grânulos foram secos em estufa de ar circulante modelo 320E da marca FANEM à temperatura de 80 °C por 2 horas.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos e térmicos foram obtidos em uma injetora Battenfeld HM 60/350, com molde aquecido a 60 °C e perfil de temperatura 185 °C – 225 °C, estabilizados posteriormente em sala climatizada sob 23 °C por mais de 40 horas. Os parâmetros de processo de injeção estão descritos nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Parâmetros do processo de injeção

Perfil 1		Perfil 2	
Zonas	Temperatura °C	Zonas	Temperatura °C
Molde	60	Molde	60
Zona (bico)	225	Zona (bico)	225
Zona 1	205	Zona 1	215
Zona 2	190	Zona 2	200
Zona 3 (alimentação)	185	Zona 3 (alimentação)	195

Fonte: Autora

Tabela 5 - Parâmetros do processo de injeção

Pressão de recalque	560 bar
Pressão de injeção	700 bar
Q (vazão volumétrica)	20 cm <sup>3</sup> /s
Velocidade de dosagem	150 mm/s
Pressão de dosagem	20 bar
Volume injeção	26 cm <sup>3</sup>
Volume recalque	7 cm <sup>3</sup>
Tempo de recalque	15 s

Fonte: Autora

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO XLPE E DO COMPOSTO

Os ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos bem como suas condições estão descritos na próxima seção.

#### 3.3.1 Ensaios Mecânicos

Nas subseções a seguir, estão descritas as metodologias aplicadas aos ensaios mecânicos: tração, impacto e flexão.

##### 3.3.1.1 Tração

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios *Instron*, modelo 5567, com velocidade de tração de 50 mm/min e abertura inicial do extensômetro de 50 mm. Para PP puro utilizou-se extensômetro de 500% de capacidade de deformação e para os compostos de 100%, a partir da posição inicial. Realizou-se o procedimento para cinco corpos de prova para cada amostra avaliada no estudo, conforme a norma ASTM D368.

##### 3.3.1.2 Flexão

O ensaio de flexão em 3 pontos também foi realizado utilizando a máquina universal de ensaios da marca *Instron*, modelo 5567, utilizando distância entre apoios de 50 mm e velocidade de 1,3 mm/min.

Para este ensaio também se realizou o ensaio em 5 corpos de prova para cada amostra avaliada no estudo, seguindo a norma ASTM D790.

### **3.3.1.3 Impacto**

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado pelo método Charpy norma ASTM D6110 em cinco corpos de prova, com entalhe em V comprimento de 2 mm e angulação de 45° a partir do centro do entalhe no equipamento *Instron*, modelo *Ceast 9050*. O pêndulo utilizado foi de 1 J e temperatura de 23 °C.

### **3.3.2 Ensaio Térmicos**

Ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) foram realizados no equipamento HDT-VICAT da *CEAST Italy*, em 5 corpos de prova, conforme norma ASTM D 648.

### **3.3.3 Análise morfológica**

A análise morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV (Centro Universitário FEI), e Microscópio eletrônico de varredura - MEV FEI Quanta 250 (Universidade Federal do ABC – UFABC) utilizando a superfície de fratura dos corpos de prova após ensaio de tração para análise da interação do resíduo de XLPE e a matriz de PP com e sem EPR.

### **3.3.4 Análise do tamanho de partícula do XLPE**

A análise do tamanho de partícula do XLPE micronizado foi realizada em um analisador de partículas a laser Microtrac Bluewave no modo seco.

### **3.3.5 Identificação do tipo de processamento**

Para facilitar a compreensão e diferenciar as composições XLPE/EPM/PP processadas por extrusão das composições XLPE/EPM + PP processadas no mixer banbury + extrusão, serão agrupadas e denominadas como XD e MBX.

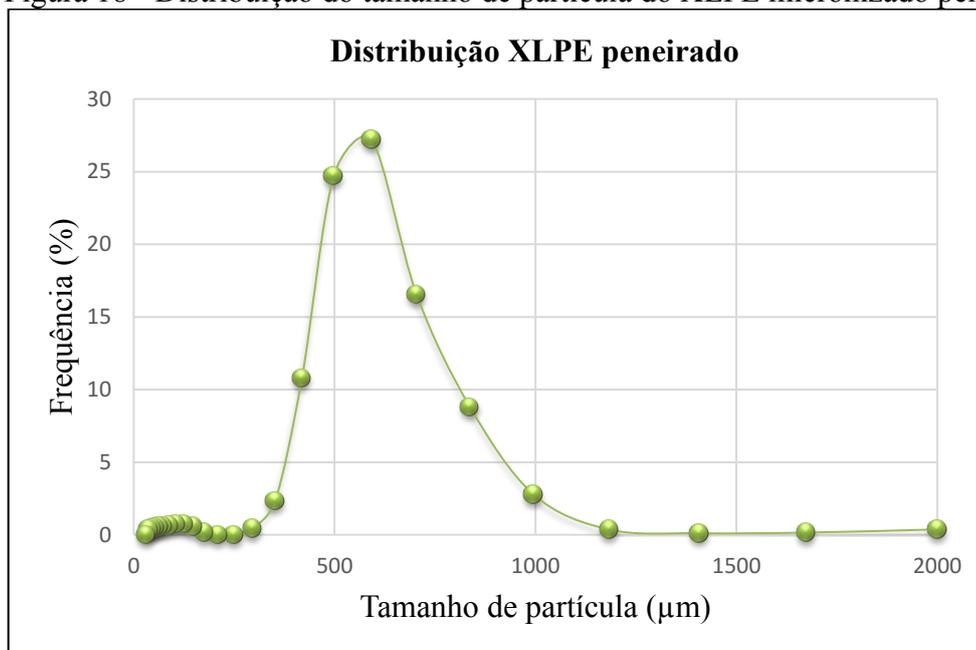
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos neste trabalho experimental, utilizando planejamento fatorial  $2^2$ , seguidos da discussão.

### 4.1 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.

Alguns estudos, como o de Freitas (2017), mostram que o tamanho de partícula influenciou as propriedades mecânicas e teve aumento significativo na resistência ao impacto. Portanto, realizou-se o peneiramento do resíduo micronizado, a fim de conseguir uma distribuição estreita em torno do tamanho médio de 500  $\mu\text{m}$  observada na figura 18.

Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula do XLPE micronizado peneirado.



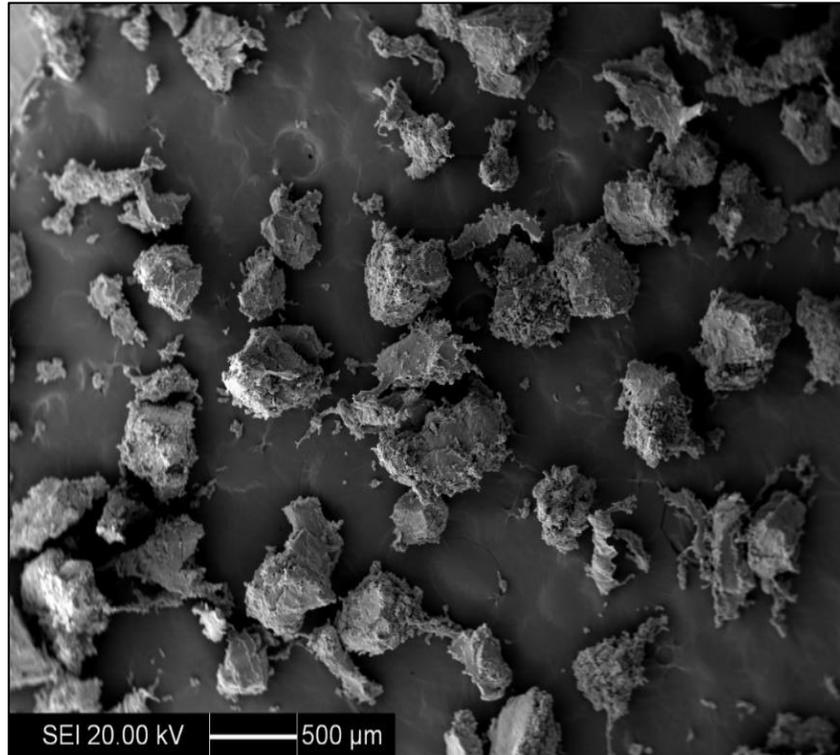
Fonte: Autora

A seleção desta distribuição foi realizada por meio de algumas amostras peneiradas, obtidas variando a vibração e tempo. A partir desta distribuição foram definidos os parâmetros de processo do peneiramento. O conjunto de peneiras utilizado foi definido fundamentado na curva de distribuição. Observa-se na figura 18 que a distribuição do XLPE micronizado, após o peneiramento manteve o tamanho de partícula médio desejado.

O aspecto da partícula foi analisado por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se na figura 19 que as partículas do resíduo de XLPE não são esféricas, o que torna o processo de peneiramento complexo e dificulta obter uma distribuição homogênea e estreita. Partículas

irregulares são de difícil controle e, dependendo da vibração e tempo, uma partícula com tamanho de 500  $\mu\text{m}$ , por exemplo, ora pode ficar retida ou passar para outras peneiras do conjunto. Além disso, as partículas menores formam um pó fino e, em função da estática, aderem nas bordas da peneira.

Figura 19 - Micrografia do tamanho de partícula 500  $\mu\text{m}$  (25x)



Fonte: Autora

Quando a amostra retida é retirada este pó fino é arrastado junto à amostra, o que justifica a cauda longa presente na distribuição e, também as partículas de menor tamanho que acabam passando pela malha por sua irregularidade como já mencionado. Durante o processo, antes de cada abastecimento, as peneiras eram limpas com auxílio de uma escova para eliminar o pó fino na tentativa de minimizar a ocorrência de partículas de menor tamanho. Já para as partículas maiores que 500  $\mu\text{m}$ , foram utilizadas peneiras com tamanho de 600 e 850  $\mu\text{m}$ .

A quantidade de amostra retida na peneira de 850  $\mu\text{m}$  foi desprezível. Possivelmente isto ocorre em função da irregularidade da partícula somado ao tempo e a vibração que contribuem para que as partículas passem pela malha. É importante ressaltar que o conjunto de peneiras foi abastecido com aproximadamente 120 g e as amostras retidas na peneira de 500  $\mu\text{m}$ , mantiveram-se entre 30 a 35 g. Pode-se afirmar então, que apesar da complexidade envolvida, o processo manteve-se estável, o que representa reprodutibilidade, mas devido à

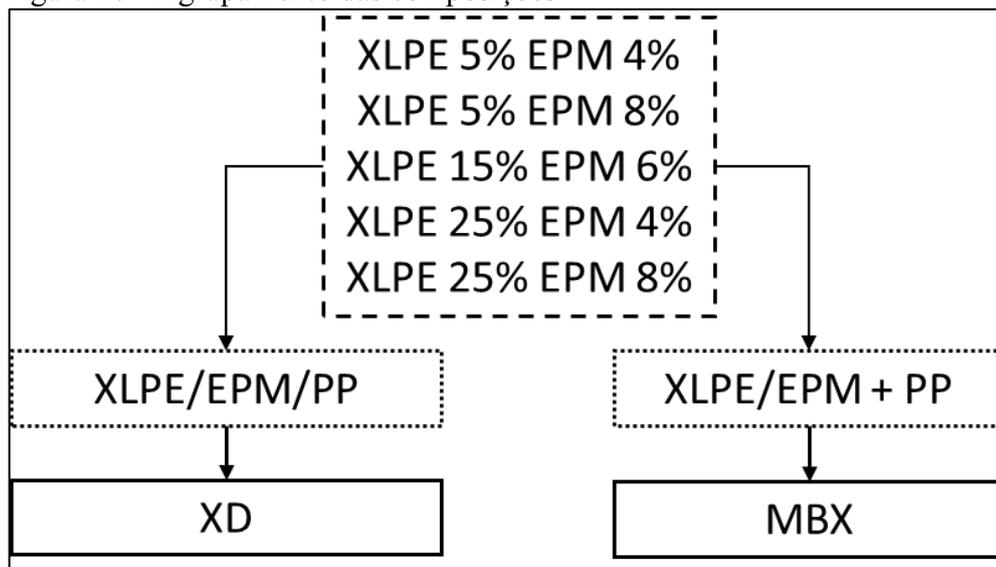
irregularidade não foi possível encontrar um equilíbrio entre um conjunto de malhas, tempo e vibração. Analisando do ponto de vista industrial, o peneiramento não é viável pois, este demanda tempo e apresenta questões já discutidas, sendo assim fundamentado nos resultados positivos obtidos neste trabalho, o resíduo poderia ser micronizado sem a necessidade do peneiramento, levando em consideração a distribuição apresentada pelo resíduo após a micronização.

Na revisão bibliográfica foram citados estudos recentes sobre o resíduo do XLPE, e de modo geral a busca por uma reciclagem eficiente é o maior interesse dos pesquisadores, mas este ainda não foi alcançado, pois na sua maioria ainda se tratam de estudos não aplicáveis em escala industrial.

#### 4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de impacto, tração e flexão. Para facilitar a compreensão, e diferenciar as composições XLPE/EPM/PP processadas por extrusão das composições XLPE/EPM + PP processadas no mixer banbury + extrusão, serão agrupadas e denominadas como XD e MBX, respectivamente, demonstrados na figura 20.

Figura 20 - Agrupamento das composições



Fonte: Autora

### 4.2.1 Impacto

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto Charpy (RI) e seus respectivos desvios, estão apresentados na tabela 6, e estão representados graficamente na figura 21.

Tabela 6- Resultados e desvios do ensaio de resistência ao impacto  
**Impacto Charpy**

<b>PROCESSO</b>	<b>COMPOSIÇÃO (%)</b>	<b>RI (kJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>DESVIO</b>
<b>XD</b>	PP PURO	3,60	0,08
	XLPE 15	3,86	0,07
	XLPE 5 EPM 4	3,93	0,30
	XLPE 5 EPM 8	5,88	0,19
	XLPE 15 EPM 6	4,66	0,84
	XLPE 25 EPM 4	5,37	0,62
	XLPE 25 EPM 8	5,42	0,60
<b>MBX</b>	XLPE 5 EPM 4	5,01	0,59
	XLPE 5 EPM 8	5,86	0,65
	XLPE 15 EPM 6	4,80	0,85
	XLPE 25 EPM 4	5,04	0,61
	XLPE 25 EPM 8	5,11	0,74

Fonte: Autora

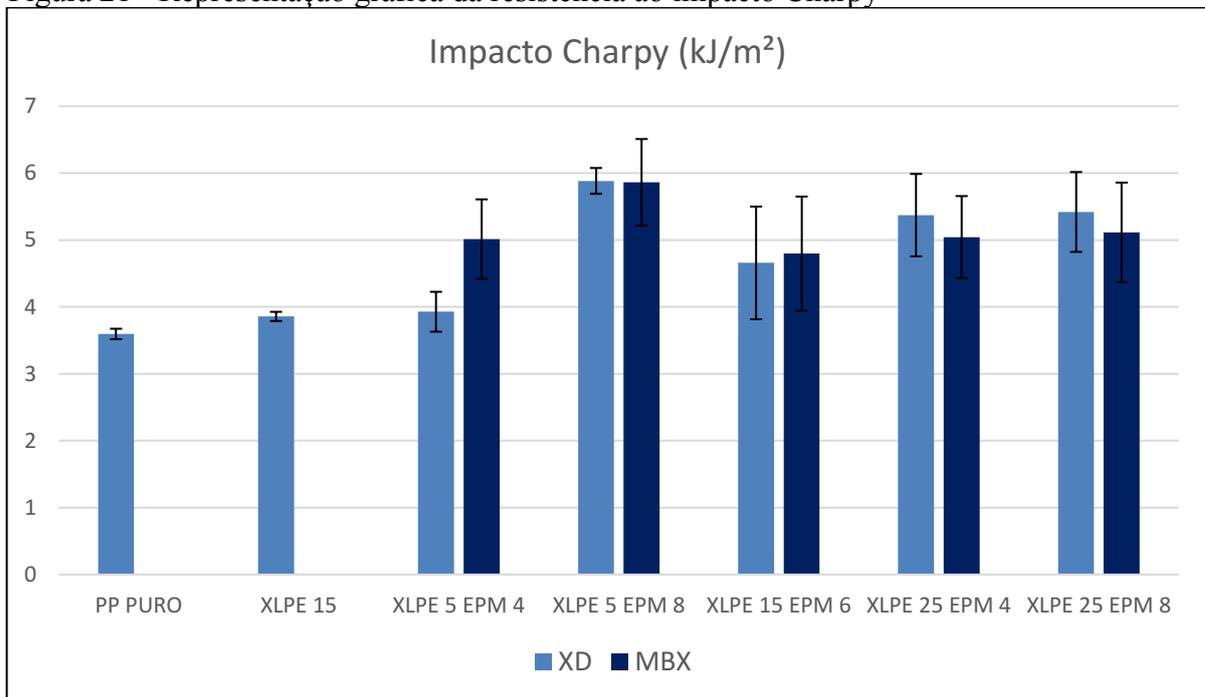
Observa-se na figura 21, que a resistência ao impacto aumentou sob os teores de XLPE e EPM estudados, em relação ao PP puro. Além disso, a composição 5/8 tanto para XD como para MBX apresentou maior resistência ao impacto, em relação ao PP puro e às demais composições. Esta composição aumentou em 50% a resistência ao impacto do PP.

Observa-se, ainda que, com exceção dos níveis mais baixos de XLPE e EPM, o tipo de processamento não teve influência na resistência ao impacto. Para ambos os processamentos, observa-se que para as concentrações baixas de XLPE, o aumento da concentração de EPM resultou em aumento na resistência ao impacto (XLPE/EPM 5/4 vs 5/8), enquanto que para as concentrações mais altas de XLPE, o aumento no teor de EPM não teve efeito na resistência ao impacto (XLPE/EPM 25/4 vs 25/8). Provavelmente, o aumento no teor de EPM não teve

efeito na RI para maiores concentrações, pois o EPM atua na interface e a quantidade utilizada não foi suficiente para o recobrimento das partículas de XLPE, uma vez que, o teor de XLPE foi elevado de 5 para 25%.

Observa-se, ainda que, para baixas concentrações de EPM, um aumento no teor de XLPE resulta em um aumento na resistência ao impacto (XLPE/EPM 5/4 vs 25/4), enquanto que para altas concentrações de EPM, o aumento no teor de XLPE praticamente não afeta a resistência ao impacto (XLPE/EPM 5/8 vs 25/8).

Figura 21 - Representação gráfica da resistência ao impacto Charpy



Fonte: Autora

Para a comprovação destas afirmações foi aplicada a análise de variância estatística ANOVA, que é um teste usado para comparar a média aritmética de grupos populacionais, por meio da análise de variâncias amostrais. No teste ANOVA, assumem-se duas hipóteses:  $H_0$ : as médias são iguais e  $H_1$ : as médias são diferentes, e o *valor-p*, representa a probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira ou não. Se o *valor-p* for inferior a 0,05, rejeitamos  $H_0$ , ou seja, as médias não são iguais. O teste foi aplicado também para testar a influência da presença ou não de XLPE no PP e a presença ou não de EPM, para 15% de XLPE.

A comparação dos resultados de resistência ao impacto pode ser observada nas tabelas 7, 8, 9, 10 e 11, cujas diferenças relevantes estão em negrito.

Na tabela 7, pode-se observar o efeito do EPM na resistência ao impacto no processo de extrusão direta (XD).

Tabela 7 - ANOVA Efeito do EPM na RI no processo de extrusão direta (XD)  
**Efeito do EPM para XD na RI**

Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Amostras	Valor - p
5	4	XLPE/EPM/PP	<b>1,75206E-06</b>
	8	XLPE/EPM/PP	
15	0	XLPE/EPM/PP	0,067079627
	6	XLPE/EPM/PP	
25	4	XLPE/EPM/PP	0,903499499
	8	XLPE/EPM/PP	

Fonte: Autora

Analisando a tabela 7, quanto ao efeito do EPM, nota-se que  $H_0$  deve ser rejeitado somente para teores de 5% de XLPE, isto significa que o aumento na resistência ao impacto é relevante. A presença de EPM a um teor de 15% e 25% de XLPE não teve efeito na resistência ao impacto para estas composições. Isto corrobora as afirmações feitas e já observadas no gráfico da figura 21 em relação ao efeito do EPM na RI para baixas concentrações de XLPE e de que provavelmente este efeito não é efetivo para maiores concentrações de XLPE em função da concentração de EPM ser insuficiente.

A análise ANOVA também confirmou as afirmações feitas em relação ao efeito do XLPE na resistência ao impacto no processo de extrusão direta (XD) conforme observado na tabela 8.

Tabela 8 - ANOVA Efeito do XLPE na RI no processo de extrusão direta (XD)  
**Efeito do XLPE para XD na RI**

Teor de EPM (%)	Teor de XLPE (%)	Amostras	Valor - p
0	0* (PP puro)	XLPE/EPM/PP	<b>0,000488547</b>
	15	XLPE/EPM/PP	
4	5	XLPE/EPM/PP	<b>0,001506247</b>
	25	XLPE/EPM/PP	
8	5	XLPE/EPM/PP	0,136612392
	25	XLPE/EPM/PP	

Fonte: Autora

Analisando a tabela 8, observa-se que a diferença na RI do PP puro e contendo 15% de XLPE é significativo, ou seja, o XLPE realmente aumenta a RI de PP puro. Como já

mencionado, o planejamento experimental não considera o PP puro. Porém, por meio do ANOVA, foi possível observar que o XLPE apresentou um aumento de 8% na resistência ao impacto sem a presença de EPM. O que suporta a investigação e proposta deste trabalho, em aplicar o XLPE como modificador de impacto.

A diferença entre as composições 5/4 e 25/4 também resultaram diferentes, enquanto que as médias das composições 5/8 e 25/8 não se mostraram diferentes, corroborando as afirmações feitas anteriormente que para baixas concentrações de EPM, um aumento no teor de XLPE resulta em um aumento na RI, enquanto que para altas concentrações de EPM, um aumento no teor de XLPE praticamente não afeta a RI. Mesmo que a análise ANOVA confirme tal afirmação, ao comparar todas as composições com o PP PURO, observa-se que mesmo com ou sem a presença do EPM ou mesmo que a concentração de EPM não atue de forma efetiva na RI, o XLPE também atuou como modificador de impacto, melhorando as propriedades de RI do material ao qual foi incorporado. Isto porque, o XLPE apresenta um aspecto borrachoso e, provavelmente, parte da energia de impacto foi dissipada para as partículas. Tal comportamento foi observado nos estudos realizados por Boss (2014).

Outra hipótese quanto ao porquê do aumento do XLPE não ter influência sobre a RI para uma maior concentração de EPM (5/8 vs 25/8) é que, provavelmente, exista uma concentração ótima de XLPE e EPM pois observou-se que a composição 5/8 apresentou melhor resistência ao impacto em relação a todas as composições.

Na tabela 9 é possível observar o efeito do EPM na resistência ao impacto no processo banbury + extrusão (MBX) e na tabela 10 o efeito do XLPE.

Tabela 9 - ANOVA Efeito do EPM na RI no processo banbury + extrusão (MBX)

<b>Efeito do EPM para MBX na RI</b>			
Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Amostras	Valor - p
5	4	XLPE/EPM + PP	0,063016386
	8	XLPE/EPM + PP	
25	4	XLPE/EPM + PP	0,875084878
	8	XLPE/EPM + PP	

Fonte: Autora

Tabela 10 - ANOVA Efeito do XLPE na RI no processo banbury + extrusão (MBX)  
**Efeito do XLPE para MBX na RI**

Teor de EPM (%)	Teor de XLPE (%)	Amostras	Valor - p
4	5	XLPE/EPM + PP	0,939302612
	25	XLPE/EPM + PP	
8	5	XLPE/EPM + PP	0,128459044
	25	XLPE/EPM + PP	

Fonte: Autora

No caso do processamento no mixer banbury e posterior extrusão (MBX) embora seja possível notar que o XLPE e EPM de alguma forma atuam na RI mesmo com a fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa, observam-se que as variações nas concentrações tanto de XLPE como de EPM não afetaram significativamente a resistência ao impacto, conforme comprovado pelos valores de p nas tabelas 9 e 10.

Outra comparação pode ser estabelecida quanto às composições de mesmo teor, processadas por diferentes processos: XD e MBX. Por meio do ANOVA, na tabela 11, nota-se que apenas a composição 5/4 apresentou diferença relevante dos resultados, sendo que o processo MBX resultou em uma RI em torno de 20% maior em relação ao processo XD.

Tabela 11 - ANOVA efeito do processamento XD versus MBX - RI  
**XD versus MBX - RI**

Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Valor - p
5	4	<b>0,006460229</b>
	8	0,943748358
15	6	0,800379228
25	4	0,423305371
	8	0,493619163

Fonte: Autora

Como já mencionado, foi utilizado neste trabalho um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central e o tratamento estatístico foi realizado pelo software Statistica® e, considera os compostos: XLPE 5% EPM 4%, XLPE 5% EPM 8%, XLPE 15% EPM 6%, XLPE 25% EPM 4% e XLPE 25% EPM 8%. Uma vantagem deste planejamento é que ele permite analisar as

variáveis simultaneamente e além disso, o efeito da sua interação nas propriedades, o que não é possível pela análise anterior.

Os coeficientes das equações ajustadas:  $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$ , onde  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis codificadas referentes aos teores de XLPE e EPM, respectivamente. Os termos  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  são as respostas, onde  $a_0$  é o intercepto do modelo quando  $x_1$  e  $x_2$  são iguais a zero,  $a_1$  é a resposta para o teor de XLPE,  $a_2$  é a resposta para o teor de EPM e  $a_3$  é a resposta para a interação entre as duas variáveis e  $R^2$  ajustado é uma versão modificada do  $R^2$  que foi ajustada para levar em conta o número de preditores no modelo. Quando um novo termo melhorar o modelo mais do que seria esperado pelo acaso, o  $R^2$  ajustado aumenta. Quando a melhora no modelo é menor do que o esperado pelo acaso, ele diminui. Enquanto o  $R^2$  fica sempre entre 0 e 1, o  $R^2$  ajustado pode ser negativo, mas geralmente não é, mas é sempre menor que o  $R^2$ .

Os valores destacados em vermelho indicam as variáveis cujo efeito é significativo para um intervalo de confiança de 95%. Os sinais dos coeficientes representam se uma variável independente tem efeito positivo ou negativo sobre a variável dependente. Ou seja, se o teor de XLPE, ou EPM, tem efeito positivo ou negativo sobre as respostas das propriedades analisadas. É importante ressaltar, que se o efeito é negativo, ocorre uma redução na propriedade analisada e se o efeito é positivo ocorre um aumento na propriedade analisada.

Os coeficientes das equações ajustadas para extrusão direta (XD):  $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$ , estão descritos na tabela 12 e para processamento no misturador banbury e extrusão posterior (MBX) na tabela 13.

Tabela 12- Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem - XD

XD	termos lineares				$R^2$ ajustado
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	
Resistência ao impacto	<b>5,052400</b>	0,490000	<b>1,002000</b>	<b>-0,954000</b>	0,59755

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Observa-se pela Tabela 12 que no processamento de todos os componentes na extrusora (XD), a variável teor de XLPE ( $a_1$ ) não teve efeito significativo na resistência ao impacto, enquanto que a variável teor de EPM ( $a_2$ ) teve um efeito positivo, e a interação ( $a_3$ ) entre as duas variáveis um efeito negativo. Embora o  $R^2$  ajustado seja distante de 1, a significância da variável independente teor de EPM e da sua interação com a outra variável independente teor de XLPE, permite prever o comportamento da variável dependente resistência ao impacto.

O efeito positivo do EPM na resistência ao impacto indica que provavelmente o EPM esteja agindo mais como modificador de impacto do que como compatibilizante. Isto porque, como já mencionado, foi observado que o aumento de EPM para maiores concentrações de XLPE não teve efeito sobre a RI. Porém por meio da análise estatística observa-se na tabela 12 que o EPM teve efeito positivo sobre a propriedade de impacto. Isto significa que o EPM teve influência no aumento da RI. Logo, mesmo que a quantidade de EPM para maiores concentrações de XLPE não tenha sido efetiva como já discutido e observado na figura 21, o EPM atua como modificador de impacto e, também atua como compatibilizante, porém sua ação como compatibilizante é menos efetiva para maiores concentrações de XLPE.

Tal afirmação pode ser confirmada pois segundo Rabelo (2000), borrachas com teor muito elevado de propileno formam misturas miscíveis com o PP, não havendo a formação de partículas dispersas de borracha, necessária para o mecanismo de tenacificação. Em proporções mais equilibradas de etileno e propileno, a fase dispersa é formada e, aliada com uma Tg mais baixa, tem-se um efeito de tenacificação no polipropileno. Assim, sabendo que EPM utilizado contém 49% de etileno, pode-se observar tal efeito na RI.

Tabela 13 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem - MBX

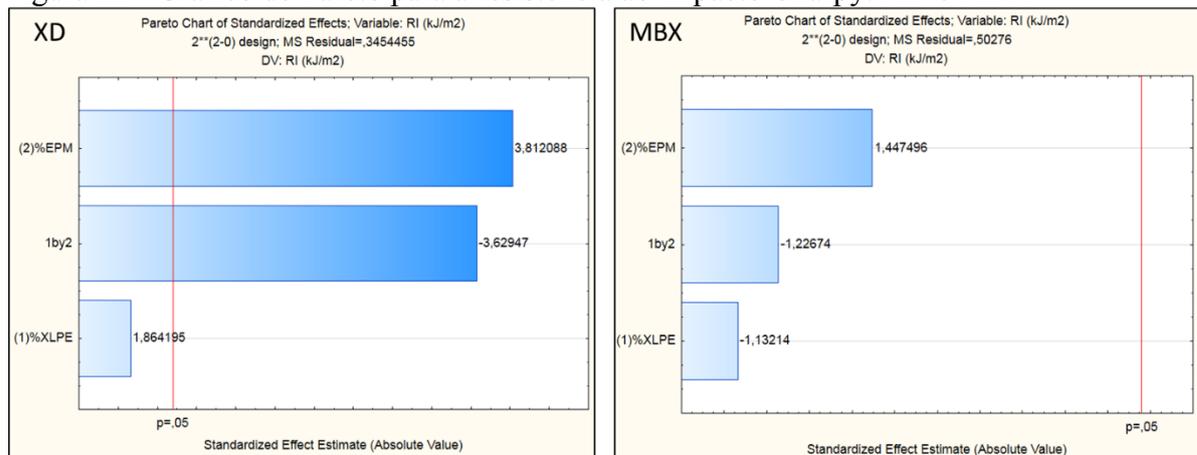
MBX	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
Resistência ao impacto	<b>5,166400</b>	-0,359000	0,459000	-0,389000	0,18862

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Já, no caso do processamento MBX, conforme tabela 13, nenhuma das variáveis apresentou efeito sobre a resistência ao impacto para um intervalo de confiança de 95% e o R<sup>2</sup> ajustado está mais próximo de zero que indica que o ajuste entre o modelo e os dados é ruim.

Estes efeitos também podem ser observados no gráfico de Pareto da figura 22. O diagrama de Pareto permite visualizar a contribuição de cada variável na propriedade e sua significância. O tamanho da barra mostra a contribuição da variável, e a sua dimensão a sua significância; ultrapassando o limite de  $p=0,05$  a mesma é significativa para um intervalo de confiança de 95%, caso contrário, a mesma não apresenta significância.

Figura 22 - Gráfico de Pareto para a resistência ao impacto Charpy: XD e MBX



Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Após análise das tabelas 12 e 13 e da figura 22, segundo o planejamento estatístico a interação entre o XLPE e EPM ( $a_3$ ) teve efeito negativo sobre a RI no processo XD, ou seja, contribuiu para uma diminuição desta propriedade, o que ressalta a ideia de que haja uma concentração ótima de XLPE/EPM como já mencionado. Em paralelo, observou-se que o  $R^2$  ajustado está distante de 1 tanto em XD como em MBX o que indica que o ajuste entre o modelo e os dados experimentais não é bom. Ou seja, o modelo não consegue explicar os dados experimentais, dificultando explicar alguns fenômenos ocorridos que resultaram no aumento ou diminuição da RI. Além disso, o ponto central representado pelas composições 15/6 não estão tão próximas de  $a_0$  o que sugere a expansão deste modelo descrito no capítulo de validação do modelo.

Os resultados de tração estão descritos na próxima seção.

#### 4.2.2 Tração

Os resultados de resistência à tração (RT), deformação na ruptura (DR), módulo de elasticidade (E), e os desvios estão descritos na tabela 14. E as representações gráficas encontram-se nas figuras 23 a 25.

Tabela 14 - Resultados e desvios do ensaio de tração para os dois tipos de processamento

<b>Ensaio de tração</b>							
<b>PROCESSO</b>	<b>COMPOSIÇÃO (%)</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>Desvio</b>	<b>DR (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Desvio</b>
<b>XD</b>	PP PURO	35,50	0,25	200,39	24,52	1,38	0,17
	XLPE 15%	27,60	1,04	10,56	0,37	1,52	0,03
	XLPE 5 EPM 4	26,77	0,77	16,83	2,42	1,60	0,18
	XLPE 5 EPM 8	26,19	0,72	14,05	3,49	1,49	0,09
	XLPE 15 EPM 6	22,27	0,28	9,38	0,93	1,41	0,03
	XLPE 25 EPM 4	19,65	0,12	8,60	0,92	1,25	0,05
	XLPE 25 EPM 8	17,14	0,21	10,05	1,45	1,13	0,05
<b>MBX</b>	XLPE 5 EPM 4	28,17	0,22	29,31	3,92	1,50	0,04
	XLPE 5 EPM 8	26,49	0,42	37,49	7,28	1,39	0,04
	XLPE 15 EPM 6	21,92	0,19	28,85	4,27	1,25	0,02
	XLPE 25 EPM 4	19,06	0,14	20,08	1,81	1,08	0,04
	XLPE 25 EPM 8	16,93	0,13	24,32	7,95	1,00	0,02

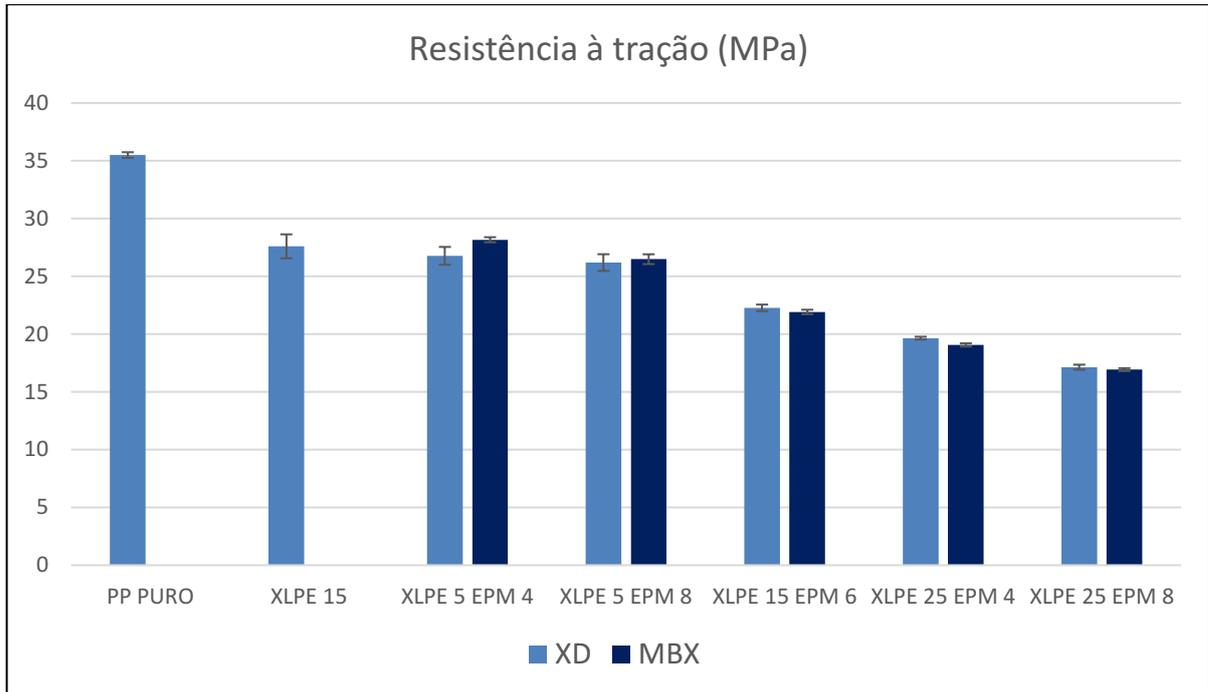
Fonte: Autora

Na figura 23 é possível observar a representação gráfica da resistência à tração para os processos de extrusão direta (XD) e banbury + extrusão (MBX).

Ao considerar as formulações contendo tanto XLPE como EPM, observa-se que a resistência à tração (RT) diminui quando os teores de XLPE e EPM são aumentados, tanto para as composições obtidas no processo XD, como para as composições obtidas no processo MBX.

Para o processamento XD, a incorporação de 15% de XLPE resultou em uma diminuição de aproximadamente 20% na resistência à tração do PP. Esta diminuição na RT era esperada pois, provavelmente, o XLPE é menos resistente à tração e mais flexível do que o PP.

Figura 23 - Representação gráfica da resistência à tração



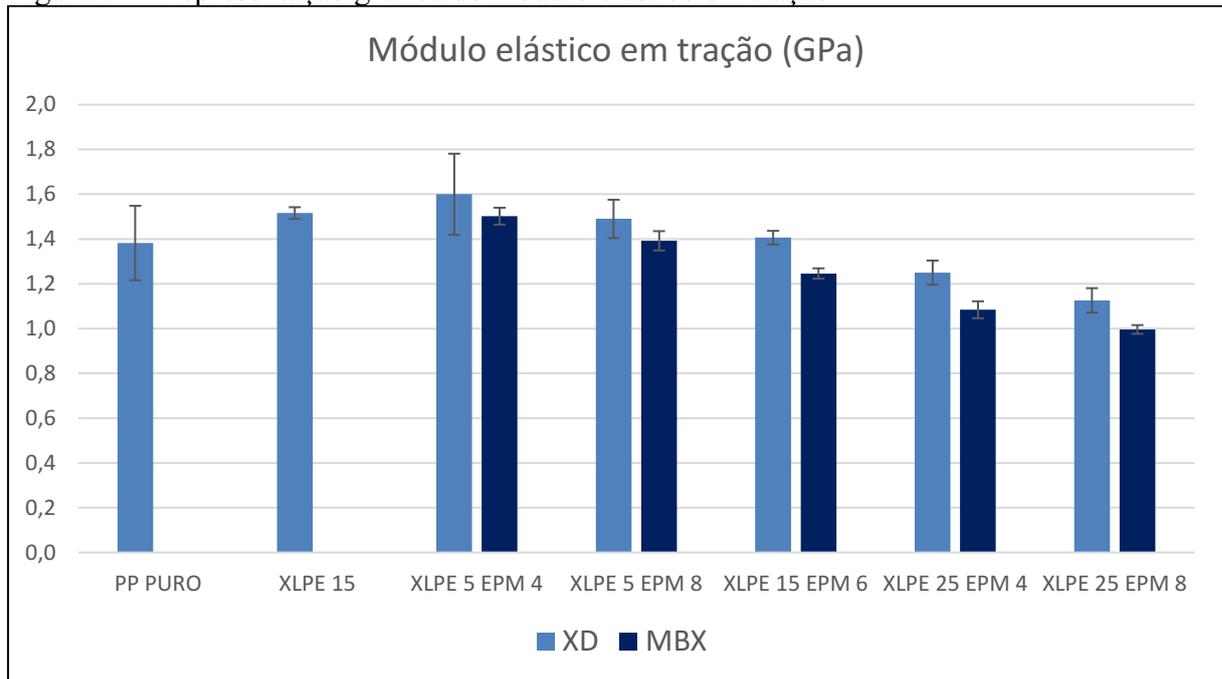
Fonte: Autora

Ao comparar as formulações 5/4 vs 5/8 e 25/4 vs 25/8, para o processo XD, observa-se que, para baixos teores de XLPE (5%), o aumento do teor de EPM praticamente não afeta a RT, enquanto que para altos teores de XLPE (25%) a RT diminui. Observa-se também, para o processo XD ao comparar as formulações 5/4 vs 25/4 e 5/8 vs 25/8, que, independentemente do teor de EPM, o aumento do teor de XLPE diminui a RT. No processamento MBX, a tendência dos efeitos das variáveis na RT é aparentemente igual à do processamento XD.

Fundamentado em Costa et al. (2012), possivelmente a diminuição na resistência à tração apresentada pelas composições XLPE/EPM em função do aumento do teor de XLPE, seja consequência da fraca adesão entre as fases, observada também nas análises morfológicas, a concentração de tensões ao redor das partículas de XLPE e baixa capacidade de suportar estas tensões. Por isso misturas ricas em XLPE resultam na diminuição desta propriedade.

Assim como na RT, o módulo elástico em tração (E), diminui quando os teores de XLPE e EPM são aumentados tanto no processo XD como no processo MBX e tal comportamento pode ser visualizado na figura 24.

Figura 24 - Representação gráfica do módulo elástico em tração



Fonte: Autora

Assim como em RT, a diminuição no (E) era esperada pelo fato do XLPE ser mais flexível que o PP como já mencionado. Além disso, o EPM também flexibiliza o PP, contribuindo assim para diminuição desta propriedade para o processo XD.

Ao comparar as formulações 5/4 vs 5/8 e 25/4 vs 25/8, do processo XD, observa-se que, para baixos teores de XLPE (5%), o aumento do teor de EPM, assim como em RT, também não afeta o módulo elástico, enquanto que para teores altos de XLPE (25%), o módulo elástico diminui.

Observa-se também para o processo XD, ao comparar as formulações 5/4 vs 25/4 e 5/8 vs 25/8, que, independentemente do teor de EPM, o aumento do teor de XLPE diminui o módulo elástico.

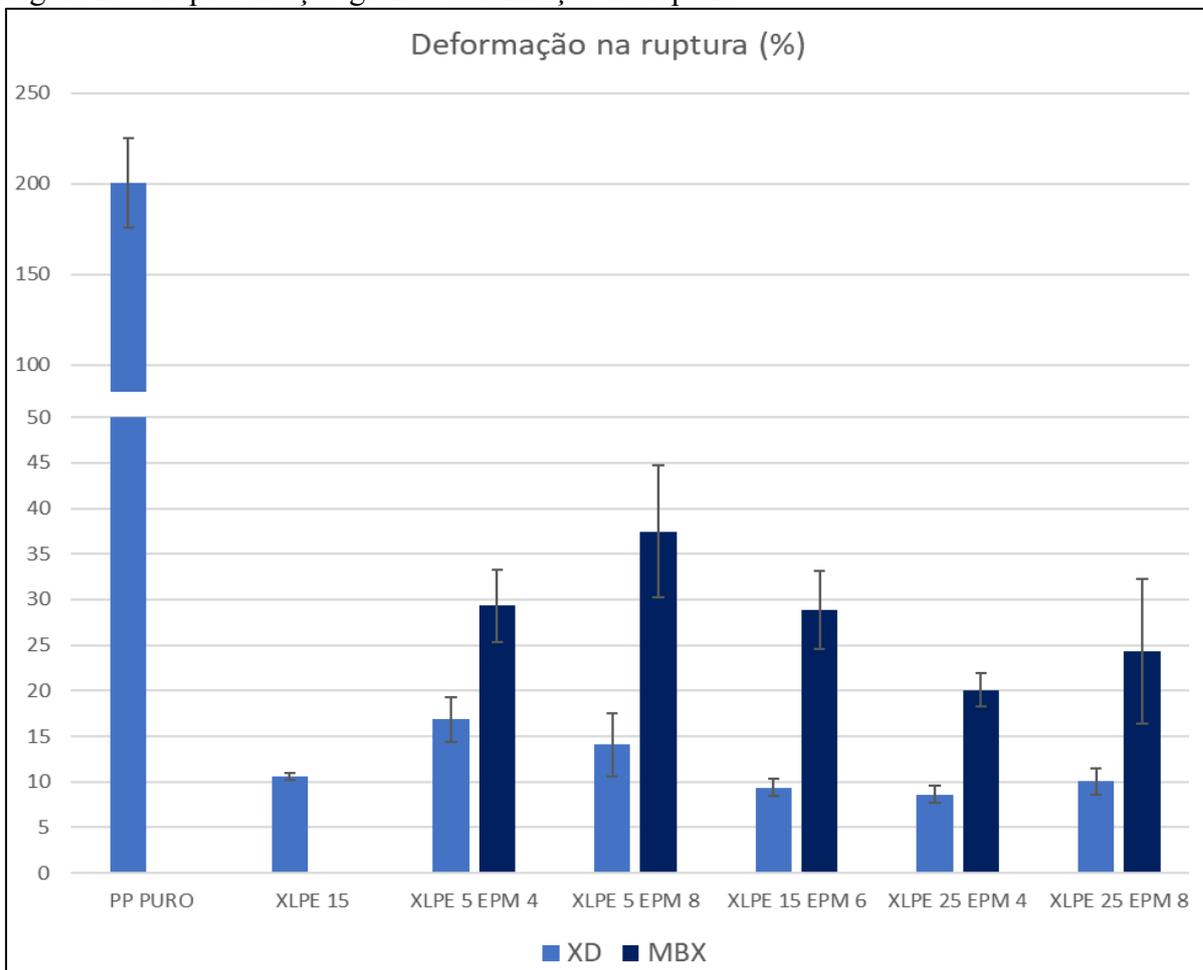
Para o processo MBX, a tendência dos efeitos das variáveis no módulo elástico também é aparentemente igual à do processamento XD.

Gouttefarde (2009) conclui que maiores concentrações de XLPE resultam em menor rigidez, pois o módulo diminui gradualmente, conforme o teor é aumentado. O mesmo comportamento foi observado neste trabalho quanto ao módulo de elasticidade. Assim, pode-se dizer que o XLPE, diminui a rigidez do PP, resultando em um material mais flexível, porém frágil, em função da fraca adesão, e imiscibilidade.

Como já mencionado, para o processamento XD, a incorporação de 15% de XLPE resultou em uma queda de aproximadamente 20% na resistência à tração do PP, enquanto que

o módulo elástico aparentemente não foi afetado, já a deformação na ruptura (DR), observada na figura 25 sofreu um decréscimo em torno de 95%. Essa diminuição já era esperada como já mencionado, porém, não na deformação na ruptura. Está elevada diminuição dá indícios que faltou adesão entre o XLPE e o PP, o que é confirmado pelas análises de MEV, discutidas mais adiante. Por exemplo, quando há adesão como no caso da incorporação de XLPE em matrizes de polietileno, não ocorre essa queda. Bonse e Fonseca (2015) encontraram um ligeiro aumento na deformação na ruptura ao incorporar 10 e 20% de XLPE no LDPE, enquanto que outros não observaram mudanças significativas nesta propriedade ao incorporar XLPE no HDPE (CUCCHIARA, 2015; FREITAS, 2017).

Figura 25 - Representação gráfica deformação na ruptura



Fonte: Autora

Ao comparar as formulações 5/4 vs 5/8 e 25/4 vs 25/8, para o processo XD, observa-se que, para baixos teores de XLPE (5%), o aumento do teor de EPM praticamente não afeta a DR, assim como observado para RT e o (E), enquanto que para teores altos de XLPE (25%), a RT e o módulo elástico diminuem, enquanto que a deformação na ruptura é pouco afetada.

Observa-se também, ao comparar as formulações 5/4 vs 25/4 e 5/8 vs 25/8, que, independentemente do teor de EPM, o aumento do teor de XLPE diminui tanto a RT, como o módulo elástico. No caso da deformação na ruptura, com o aumento do teor de XLPE, ela somente diminui para baixos teores de EPM, enquanto que para altos teores de EPM não é afetado.

Já no processo MBX, ao contrário da RT e do (E) em que a tendência das variáveis foi aparentemente igual à do processamento XD, a DR apresentou um comportamento diferente. Ao comparar as formulações 5/4 vs 5/8 e 25/4 vs 25/8, para o processo MBX, observa-se que, para baixos teores de XLPE (5%), o aumento do teor de EPM aumenta a DR, enquanto que para teores altos de XLPE (25%), o aumento do teor de EPM também aumenta a deformação na ruptura. Observa-se também, ao comparar as formulações 5/4 vs 25/4 e 5/8 vs 25/8, que, independentemente do teor de EPM, o aumento do teor de XLPE diminui a DR.

É evidente que a propriedade mais afetada pelo processamento é a deformação na ruptura. Os aumentos nesta propriedade, ao mudar de XD para MBX, variam de 70 a 200%, indicando que o processamento MBX melhora a compatibilidade entre XLPE e PP, consequente da melhor dispersão, o que corrobora com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

As tabelas 15 e 16, apresentam os valores p encontrados na comparação dos valores das propriedades em tração para processo XD, quanto aos efeitos das variáveis.

Como já mencionado, a resistência à tração, módulo elástico em tração e deformação na ruptura que para baixos teores de XLPE (5%), praticamente não foi afetada com o aumento do teor de EPM e a ANOVA corrobora tal afirmação como observado na tabela 15.

Tabela 15 - ANOVA Efeito do EPM em XD para RT, Módulo elástico e Deformação  
Efeito do EPM em XD

			<i>Valor - p</i>		
XLPE (%)	EPM (%)	Amostras	RT	Módulo	Deformação
5	4	XLPE/EPM/PP	0,253335527	0,25424087	0,181363211
	8	XLPE/EPM/PP			
15	0	XLPE/EPM/PP	<b>3,92358E-06</b>	<b>0,000280055</b>	0,02892951
	6	XLPE/EPM/PP			
25	4	XLPE/EPM/PP	<b>1,4088E-08</b>	<b>0,0068229</b>	0,095971155
	8	XLPE/EPM/PP			

Fonte: Autora

Foi observado também que para maiores teores de XLPE (25%), a RT e o (E) diminuíram e a DR foi pouco afetada. Tais afirmações também são suportadas por meio do ANOVA, que mostrou diferença na média dos valores (destacados em negrito) da RT, e (E) para maiores concentrações de XLPE.

Tabela 16 - ANOVA Efeito do XLPE em XD para RT, Módulo elástico e Deformação  
Efeito do XLPE em XD

			<i>Valor - p</i>		
EPM (%)	XLPE (%)	Amostras	RT	Módulo	Deformação
0	0* (PP puro)	XLPE/EPM/PP	<b>1,76993E-07</b>	0,112755217	<b>1,26399E-07</b>
	15	XLPE/EPM/PP			
4	5	XLPE/EPM/PP	<b>3,48822E-08</b>	<b>0,003244072</b>	<b>0,000100077</b>
	25	XLPE/EPM/PP			
8	5	XLPE/EPM/PP	<b>3,97392E-09</b>	<b>4,25957E-05</b>	0,045425214
	25	XLPE/EPM/PP			

Fonte: Autora

Quanto ao efeito do XLPE, foi observado que independentemente do teor de EPM, o aumento no teor de XLPE diminuiu a RT e o (E) e de acordo com a ANOVA, observa-se que há diferença entre as médias dos valores da RT e módulo elástico, ou seja, a presença do XLPE diminuiu a RT e (E), exceto módulo elástico da composição XLPE 15% que estatisticamente não foi afetado. No caso da deformação na ruptura a análise apenas visual do

gráfico é dificultada pelos grandes desvios padrão. Porém A ANOVA, apresentada na tabela 16, indica que somente para baixos teores de EPM, um aumento no teor de XLPE resulta em uma diminuição na deformação na ruptura e corrobora com as afirmações anteriormente.

No processamento MBX, a tendência dos efeitos das variáveis na RT, e no módulo elástico é aparentemente igual à do processamento XD. Porém a ANOVA, por meio da comparação das tabelas 17 e 18, mostra que, contrariamente ao processo XD, no processo MBX tanto para teores baixos como elevados de XLPE, o aumento do teor de EPM resulta em diminuição na RT. Enquanto que para o processo XD a comparação das composições 5/4 vs 5/8 resultou em valor  $p > 0,05$ , para o processo MBX, a comparação resultou em valor  $p < 0,05$ .

**Tabela 17 - ANOVA Efeito do EPM em MBX para RT, Módulo elástico e Deformação**  
Efeito do EPM em MBX

			<i>Valor - p</i>		
XLPE (%)	EPM (%)	Amostras	RT	Módulo	Deformação
5	4	XLPE/EPM + PP	<b>4,89417E-05</b>	<b>0,002657668</b>	0,05810321
	8	XLPE/EPM + PP			
25	4	XLPE/EPM + PP	<b>7,08664E-09</b>	<b>0,001698693</b>	0,27834889
	8	XLPE/EPM + PP			

Fonte: Autora

Observa-se que, para o processamento MBX, o ANOVA mostrou que houve diferença para todas as composições na RT e módulo elástico. Isto indica que o tanto o teor de XLPE como o teor de EPM, conforme tabelas 17 e 18 tiveram influência nas propriedades em tração e o tipo de processamento também influenciou nestas propriedades como observado na tabela 19.

**Tabela 18 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX para RT, Módulo elástico e Deformação**  
Efeito do XLPE em MBX

			<i>Valor - p</i>		
EPM (%)	XLPE (%)	Amostras	RT	Módulo	Deformação
4	5	XLPE/EPM + PP	<b>8,46757E-13</b>	<b>1,15616E-07</b>	<b>0,001389689</b>
	25	XLPE/EPM + PP			
8	5	XLPE/EPM + PP	<b>3,74742E-11</b>	<b>6,99864E-08</b>	0,025839644
	25	XLPE/EPM + PP			

Fonte: Autora

Comparando o efeito do tipo de processamento nas propriedades em tração, observa-se pela ANOVA, por meio da tabela 19, que para teores baixos de EPM (4%), o tipo de processamento apresenta diferença na média dos valores da RT. No caso do módulo elástico o tipo de processamento só não afetou a composição contendo os níveis mais baixos de XLPE e EPM. Quanto a deformação na ruptura, graficamente observou-se que o processamento MBX aumento desta propriedade em relação ao processamento XD, e o ANOVA corrobora tal afirmação. Isto significa que o tipo de processamento teve elevada influência sobre a DR.

Tabela 19 - ANOVA XD versus MBX para RT, Módulo elástico e Deformação na ruptura

XD versus MBX				
		Valor - p		
XLPE (%)	EPM (%)	RT	Módulo	Deformação
5	4	<b>0,004632107</b>	0,270173022	<b>0,000303929</b>
	8	0,455523325	0,051395383	<b>0,000191048</b>
25	4	<b>0,000116496</b>	<b>0,000486528</b>	<b>1,44751E-06</b>
	8	0,100277806	<b>0,00103348</b>	<b>0,004249022</b>

Fonte: Autora

Quanto ao tratamento com o software Statistica, os coeficientes das equações ajustadas para as propriedades de tração obtidas nos processamentos XD e MBX:  $a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1X_2$ , estão descritos nas tabelas 20 e 21 respectivamente.

Tabela 20 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD

XD	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
Resistência à tração	<b>22,40520</b>	<b>-8,09000</b>	<b>-1,54800</b>	<b>-0,96600</b>	0,98528
Módulo em tração	<b>1,374400</b>	<b>-0,357000</b>	<b>-0,117000</b>	-0,007000	0,78453
Deformação na ruptura	<b>11,78080</b>	<b>-6,12200</b>	-0,66600	2,11600	0,63167

Fonte: Software Statistica® - Statsoft

Após o tratamento dos dados, para os dois tipos de processamento observa-se que o R<sup>2</sup> apresentado pela resistência à tração é próximo a um. Isto significa que a variância é baixa e há um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais.

Observa-se na tabela 20, para o processamento XD, que o efeito dos teores de XLPE (a<sub>1</sub>) e EPM (a<sub>2</sub>), bem como a interação (a<sub>3</sub>) entre estas duas variáveis na RT é significativo e

negativo. Isto significa que, dentro do intervalo de variáveis investigado, tanto o teor de XLPE, de EPM, e sua interação ocasiona a redução da RT, sendo que o teor de XLPE contribui mais para esta redução, pois este apresentou um valor para  $a_1$  de (-8,09000). No caso do processamento MBX a interação entre as variáveis mostrou-se não significativo como observado na tabela 21.

Quanto ao módulo elástico em tração, para os dois tipos de processamento, a propriedade é influenciada significativamente e negativamente pelas duas variáveis, ou seja, os aumentos tanto no teor de XLPE como no teor de EPM reduzem o módulo elástico, deixando o composto mais flexível. Esse comportamento já era esperado pelo fato de tanto o XLPE como o EPM serem polímeros flexíveis.

Tabela 21 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX

MBX	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
Resistência à tração	<b>22,51320</b>	<b>-9,33000</b>	<b>-1,90800</b>	-0,22600	0,99252
Módulo em tração	<b>1,204000</b>	<b>-0,507000</b>	<b>-0,199000</b>	-0,089000	0,65403
Deformação na ruptura	<b>28,0088</b>	<b>-11,2010</b>	<b>6,2090</b>	-1,9670	0,57621

Fonte: Software Statistica® - Statsoft

Quanto à deformação na ruptura, ainda no processo XD, a única variável que apresentou efeito significativo foi o teor de XLPE. Este também teve efeito negativo sobre esta propriedade. Notou-se um comportamento oscilante antes do tratamento dos dados. A partir desta análise estatística, pode-se dizer que o teor de XLPE é responsável por esta oscilação dos resultados, provavelmente em função da má dispersão e fraca adesão já discutida no início da seção. O teor de EPM não teve influência relevante sobre esta propriedade, porém seu efeito foi positivo.

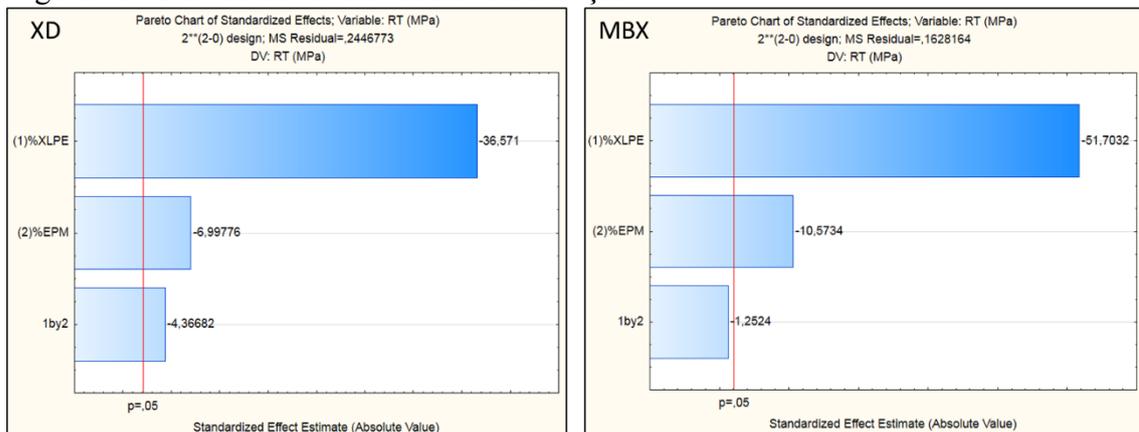
Semelhante ao processo XD, no processo MBX o XLPE também apresenta efeito negativo e significativo para a deformação na ruptura. Já o teor de EPM não teve efeito significativo em XD, e para MBX, conforme observado na tabela 21, o teor de EPM apresentou efeito positivo e significativo sobre a deformação. Isto significa apesar do XLPE ter um aspecto borrachoso e ser mais flexível que o PP puro, para DR, o XLPE parece reduzir essa propriedade. Já o EPM contribui para o aumento da DR aliado ao tipo de processamento que possibilitou uma melhor interação entre as fases por meio de um processo de mistura mais efetivo.

Uma vez que, a compatibilidade está relacionada em atingir as propriedades desejadas e não depende necessariamente somente da presença de um agente compatibilizante, o método de mistura de extrema importância, para que se obtenha a compatibilidade e resultados esperados (HAGE; PESSAN, 2003)

O que também explica o diferente comportamento das composições MBX em relação a XD durante o ensaio de tração. Além disto, a interação das variáveis XLPE e EPM não tem efeito sobre a deformação.

As figuras 26 a 28 apresentam os diagramas de Pareto das propriedades avaliadas em tração, mostrando os efeitos das variáveis e suas interações nas propriedades de um modo mais visual.

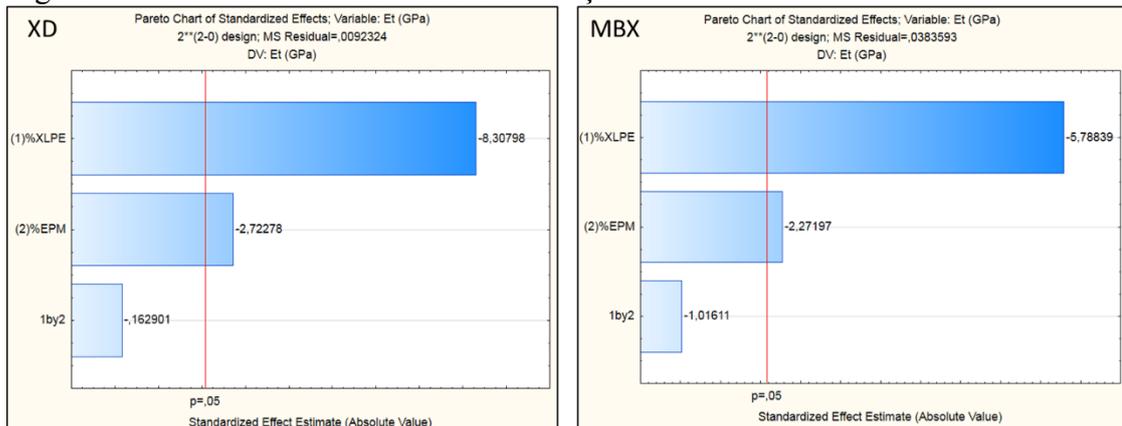
Figura 26- Gráfico de Pareto resistência à tração



Fonte: Software Statistica® - StatSoft

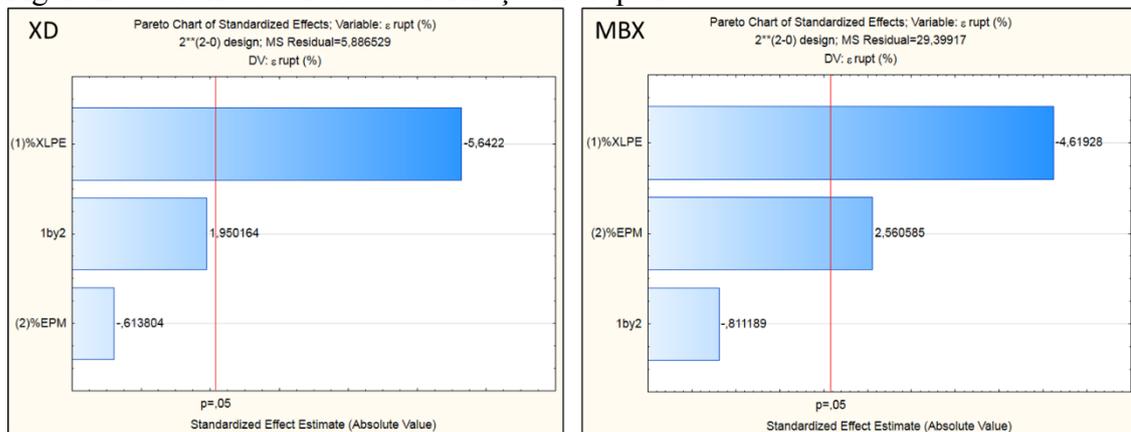
Exceto para a resistência à tração do grupo XD, todos os diagramas, de ambos os grupos, mostram que não houve efeito da interação entre as variáveis. Isto sugere que possivelmente a compatibilização desejada não foi atingida conforme o esperado, uma vez que os resultados obtidos não tiveram influência do XLPE e EPM juntos.

Figura 27 - Gráfico de Pareto módulo em tração



Fonte: Software Statistica® - StatSoft

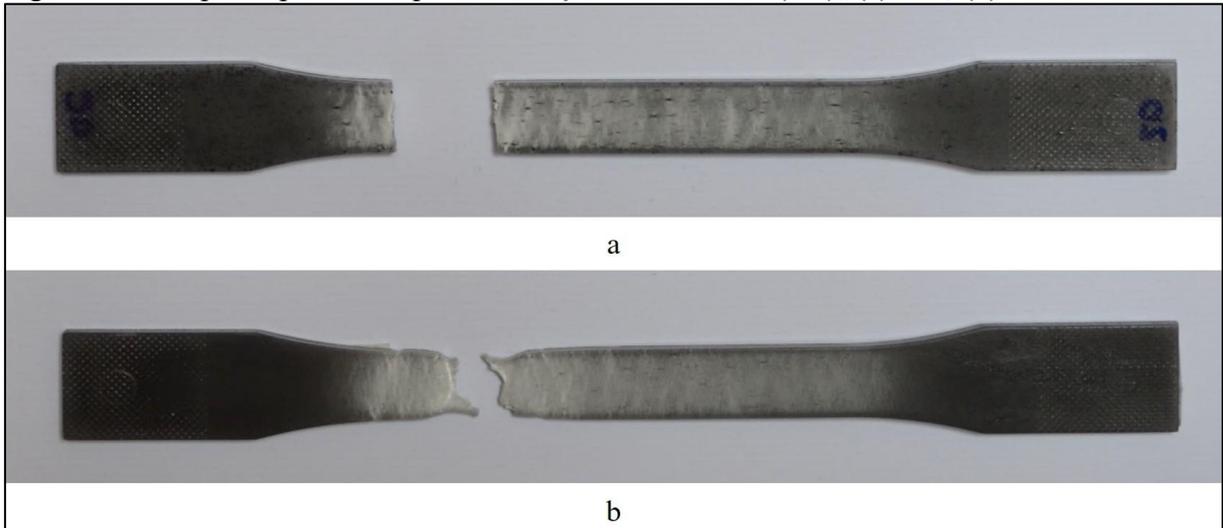
Figura 28 - Gráfico de Pareto deformação na ruptura



Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Como já mencionado, observou-se um comportamento diferente para as composições MBX em relação a XD. Para as composições XD, cujo processamento consistiu na mistura por tamboreamento manual, extrusão e injeção, observou-se um comportamento frágil, quando comparado ao PP puro, que apresentou um comportamento mais dúctil. Os corpos de prova rompiam rapidamente, e a presença de vazios foi notada, decorrente do arrancamento de partículas de XLPE quando tracionado, o que indica fraca adesão e conseqüentemente interfere na deformação, como pode ser observado na figura 29(a).

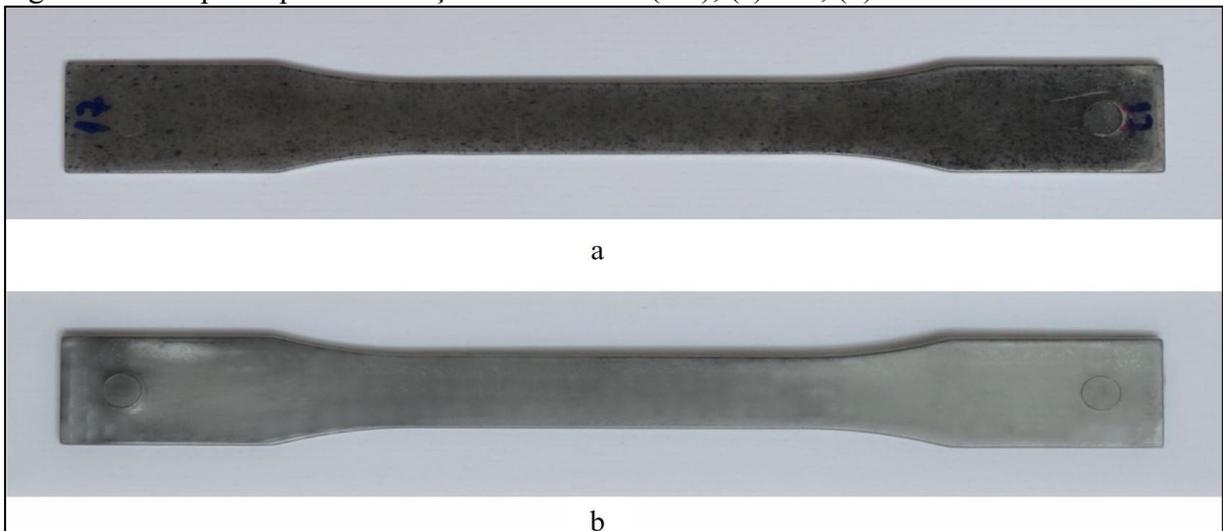
Figura 29 - Corpo de prova rompido em tração XLPE/EPM (5/4); (a) XD; (b) MBX.



Fonte: Autora

Já as composições MBX, cuja pré-mistura entre XLPE e o EPM foi realizada em um mixer com rotor tipo banbury, moagem, e posterior mistura por tamboreamento manual, extrusão e injeção, observou-se um comportamento diferente. Embora a resistência à tração, seja bem semelhante à das composições do grupo XD, os corpos de prova demoraram mais para romper e a presença de um leve empescoamento foi notada, ilustrado na figura 29(b).

Figura 30 - Corpo de prova de tração XLPE/EPM (5/4); (a) XD; (b) MBX



Fonte: Autora

Notou-se também uma melhor dispersão, percebida pelo aspecto visual dos corpos de prova. Em XD, para as composições com menor teor de XLPE, é possível observar as partículas de XLPE observado na figura 30 (a). Já para MBX, a concentração possível de ser

observada é baixa e as partículas já não podem ser vistas a ‘olho nu’ como observado na figura 30 (b).

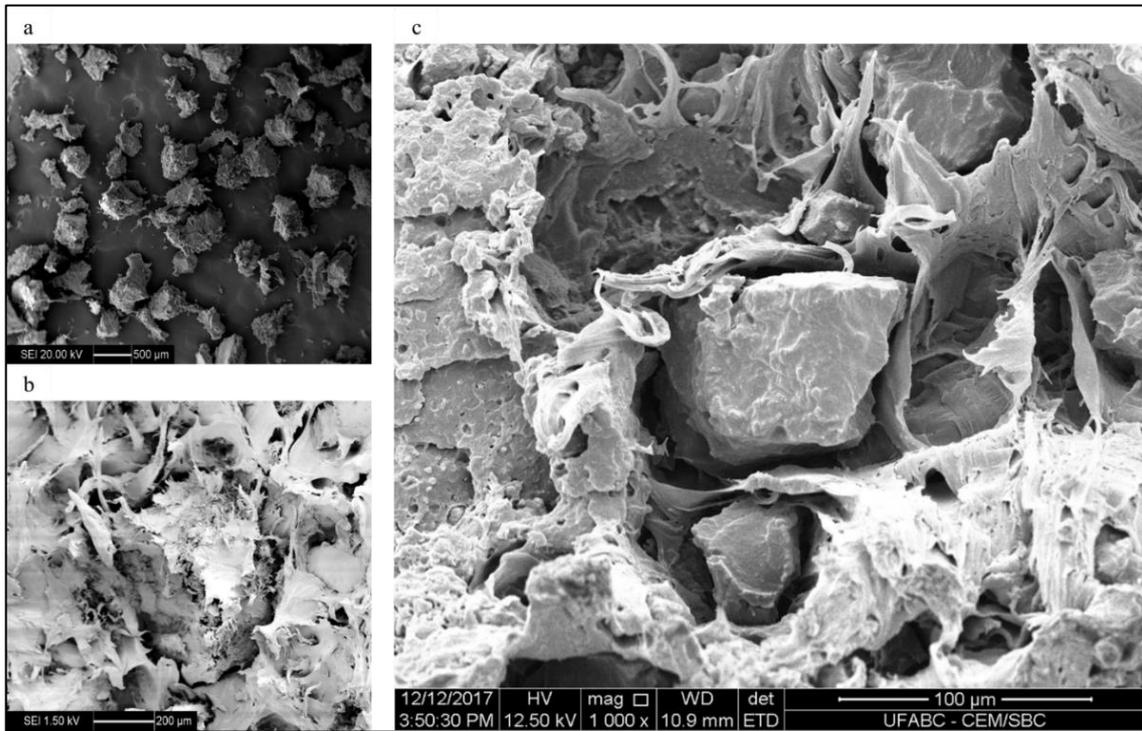
Este diferente comportamento entre composições que apresentam semelhante resistência à tração e aumento da deformação entre XD e MBX, pode ser explicado, como já mencionado pela fraca adesão e dispersão falha. Quando tracionado, as tensões ali envolvidas não são transferidas para as partículas de XLPE, desta maneira, as partículas ‘fragilizam’ a matriz, obtendo como resposta a diminuição da resistência à tração. Por outro lado, a melhor dispersão, permite maior deslizamento das cadeias até rompimento, comportamento presente no PP, obtendo como resposta, aumento na deformação.

Provavelmente o que promoveu a melhor dispersão, observada no aspecto visual dos corpos de prova (figura 30) foi a influência da pré-mistura em um mixer com rotor tipo banbury entre o XLPE e EPM e posterior extrusão, conseqüentemente a diminuição do tamanho de partícula, e as micrografias, apresentadas na seção de análise morfológica, corroboram com tal afirmação.

Assim a mistura se mostrou importante, pois altera a razão de aspecto do material incorporado a matriz. Neste caso, eleva-se a razão de aspecto do XLPE e a distribuição de transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto é maior (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Ao diminuir o tamanho da partícula, diminui-se a tensão interfacial, aumentando a área superficial, o que permitiu melhor envolvimento da partícula de XLPE pelo EPM, observado na figura 31.

Figura 31 – Micrografia (a) das partículas de XLPE (500  $\mu\text{m}$ ), apresentada na figura 14 em materiais e métodos e as micrografias (b) do XLPE incorporado ao PP sem o agente compatibilizante EPM (C) da composição (XLPE 15 EPM 5) MBX.



Fonte: Autora

O menor tamanho de partícula somado ao recobrimento da partícula pelo copolímero facilita a interação com a matriz PP, sinalizando, apesar da pobre adesão na interface, que o EPM atuou, mesmo que pouco, como compatibilizante, o que corrobora os resultados de deformação obtidos e no comportamento observado no ensaio de tração, já discutidos. Isto explica também, a diferença no aspecto visual. Como uma maior concentração de partículas estão recobertas com o copolímero EPM, não é possível observá-las. Além disso, essa atuação como compatibilizante não resultou em ganhos significativos de propriedades esperadas quando se têm uma boa adesão.

A interface é um fator decisivo nas propriedades mecânicas e uma boa adesão resulta em melhora de algumas propriedades. A região de contato entre a matriz e a fase dispersa é chamada de interface, caso ela não seja “perfeita”, surgirão vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. Além da boa adesão, a boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas. Além disso, o tamanho das partículas define a área de contato com a matriz e resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partícula anisométrica (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Outro fator que pode contribuir para a fraca adesão e diminuição das propriedades mecânicas diz respeito a tendência das partículas em formar aglomerados, o que impede o envolvimento completo pela matriz ou do compatibilizante, o que gera concentração de tensões e, conseqüentemente, redução das propriedades mecânicas (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Para que um material apresente comportamento dúctil é preciso que haja uma grande quantidade de deformação antes da fratura. Dentre os tipos de deformação pode-se observar para ambos os corpos de prova um provável *crazing* ou microfibrilamento, caracterizado pela formação de fissuras em polímeros (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Segundo Deblieck et al. (2011) a ocorrência de *crazing* inicialmente era relatada apenas para polímeros amorfos, mas ocorre também em polímeros semicristalinos, conforme relatado por Plummer et al. (2001) e Thomas et al. (2007), sendo que os tamanhos típicos das fibrilas no caso de polímeros semicristalinos tendem a ser uma ordem de magnitude maior (200 nm) em comparação com polímeros amorfos (20 nm).

Nos polímeros amorfos a presença de borracha possibilita a ocorrência de mecanismos de deformação por microfibrilamento, que pode ser observado pelas microfissuras ou *crazes* constituídas de polímero altamente orientado e vazios. O esbranquiçamento por tensão é ocasionado pela difração da luz que gera opacidade (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Observa-se também, grandes desvios para ambas composições, atribuindo uma característica de baixa reprodutibilidade dos resultados representadas pela oscilação das barras na representação gráfica da deformação na ruptura, diferentemente da resistência à tração que apresentou uma diminuição gradativa. Estes grandes desvios provavelmente ocorrem em função da baixa dispersão e homogeneidade das partículas, de XLPE na matriz PP. Além disso, nota-se que está oscilação dos resultados, mesmo que de forma sutil, se dá, quando o teor de EPM é aumentado.

Estabelecendo uma comparação entre as composições XD e MBX com mesmo teor, o aumento foi maior que 100%, exceto para a composição XLPE 5% EPM 4%, cujo aumento foi de 74%. Outra comparação que pode ser estabelecida é quanto à diminuição da deformação entre as composições que apresentaram maior e menor deformação. Para XD e MBX, a composição XLPE/EPM (5/4), apresentou redução em torno de 50% em relação a composição (25/4).

De maneira geral, analisando todos os resultados após tratamento estatístico, o teor de XLPE teve maior efeito significativo e negativo, tanto para a resistência à tração, quanto para

deformação na ruptura e módulo em tração. Os resultados do ensaio de flexão estão descritos na próxima seção.

#### 4.2.3 Flexão

Os resultados do módulo em flexão ( $E_f$ ) à deformação de 0,3% e resistência à flexão (RF) e os respectivos desvios, são apresentados na tabela 22 e bem como a representação gráfica da tensão em flexão a uma deformação de 5% e do módulo a 0,3% (figuras 32 e 33), respectivamente.

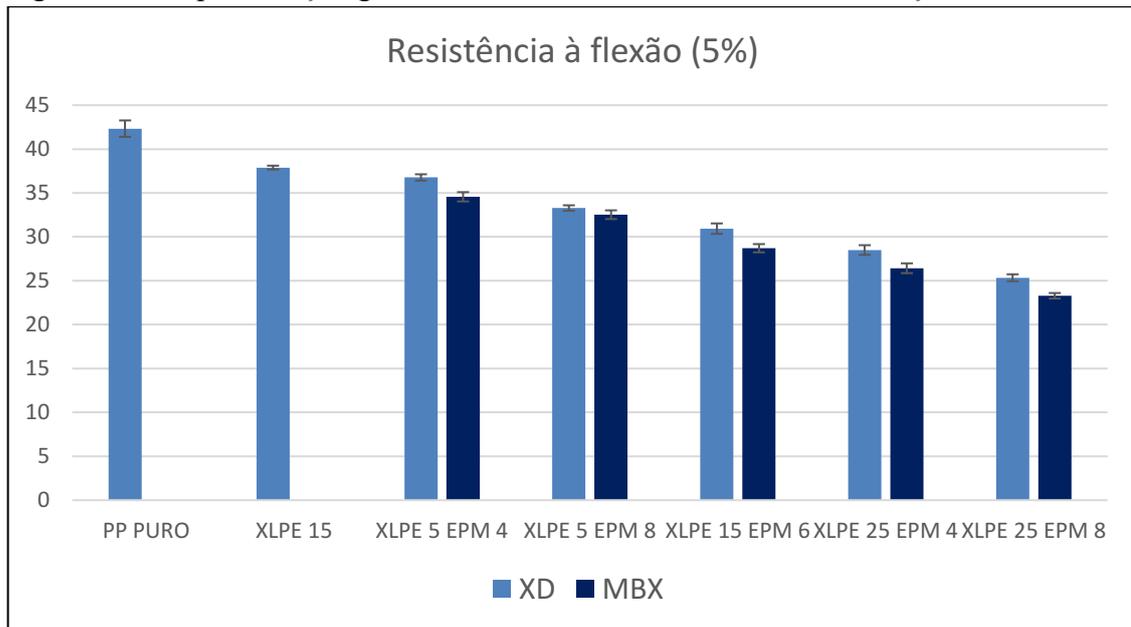
Tabela 22- Resultados e desvios do ensaio de flexão.

<b>Ensaio de Flexão</b>					
<b>PROCESSO</b>	<b>COMPOSIÇÃO (%)</b>	<b>RF 5% (MPa)</b>	<b>DESVIO</b>	<b><math>E_f</math> 0,3% (GPa)</b>	<b>DESVIO</b>
<b>XD</b>	PP PURO	42,32	0,94	1,47	0,02
	XLPE 15	37,89	0,22	1,28	0,01
	XLPE 5 EPM 4	35,77	0,36	1,31	0,01
	XLPE 5 EPM 8	33,28	0,31	1,21	0,01
	XLPE 15 EPM 6	30,94	0,59	1,13	0,02
	XLPE 25 EPM 4	28,5	0,55	1,06	0,02
	XLPE 25 EPM 8	25,34	0,39	0,94	0,03
<b>MBX</b>	XLPE 5 EPM 4	34,56	0,53	1,21	0,03
	XLPE 5 EPM 8	32,52	0,5	1,14	0,02
	XLPE 15 EPM 6	28,7	0,47	1,03	0,03
	XLPE 25 EPM 4	26,42	0,56	0,94	0,02
	XLPE 25 EPM 8	23,28	0,31	0,85	0,01

Fonte: Autora

Quando consideramos as formulações contendo tanto XLPE como EPM, observam-se que a resistência à flexão (RF) e o módulo em flexão ( $E_f$ ) diminuem quando os teores de XLPE e EPM são aumentados, tanto para as composições obtidas no processo XD, como para as composições obtidos no processo MBX. Além disso, nota-se que o processamento teve influência sobre RF e  $E_f$ . As representações gráficas da RF e do módulo elástico possibilitam visualizar tal comportamento nas figuras 32 e 33.

Figura 32 – Representação gráfica da tensão em flexão a uma deformação de 5%

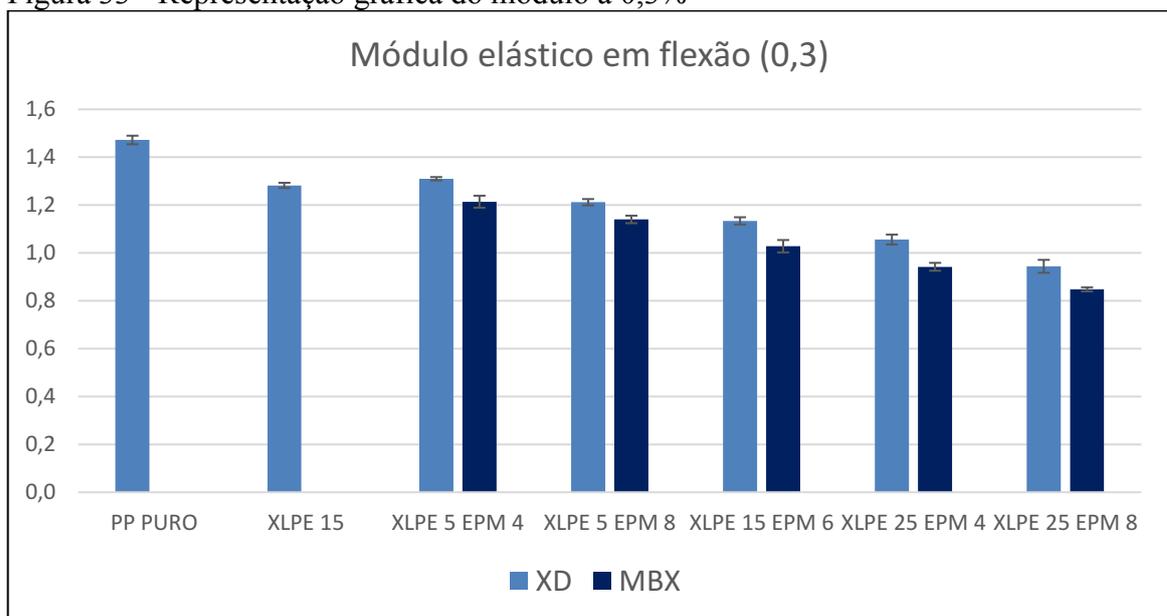


Fonte: Autora

Para ambos os processamentos se observa que para as mesmas concentrações de XLPE, o aumento da concentração de EPM resultou em uma diminuição na resistência à flexão e no módulo em flexão (XLPE/EPM 5/4 vs 5/8) e (XLPE/EPM 25/4 vs 25/8).

Observa-se ainda que, para concentrações de EPM, e um aumento no teor de XLPE também resulta na diminuição da resistência à flexão e no módulo em flexão (XLPE/EPM 5/4 vs 25/4) e (XLPE/EPM 5/8 vs 25/8).

Figura 33 - Representação gráfica do módulo a 0,3%



Fonte: Autora

Para a comprovação destas afirmações foi aplicada a análise de variância estatística ANOVA. Os resultados podem ser observados nas tabelas, cujas diferenças relevantes estão em negrito.

Analisando a tabela 23, quanto ao efeito de EPM na RF, nota-se que se aceita  $H_0$  somente para teores de 5% de XLPE, isto significa que a diminuição na resistência à flexão não é relevante. A presença de EPM a um teor de 15% e 25% de XLPE teve efeito na resistência à flexão para esta composição. Já para Ef o aumento dos teores de EPM para 5, 15 e 25% de XLPE tem efeito relevante.

Tabela 23 - ANOVA Efeito do EPM em XD para RF e Módulo em flexão  
Efeito do EPM em XD

			<i>Valor - p</i>	
XLPE (%)	EPM (%)	Amostras	RF 5%	E Flexão 3%
5	4	XLPE/EPM/PP	1,95861E-07	<b>4,33436E-07</b>
	8	XLPE/EPM/PP		
15	0	XLPE/EPM/PP	<b>8,21509E-09</b>	<b>1,06669E-07</b>
	6	XLPE/EPM/PP		
25	4	XLPE/EPM/PP	<b>6,21775E-06</b>	<b>7,96964E-05</b>
	8	XLPE/EPM/PP		

Fonte: Autora

Analisando a tabela 24, observa-se que a diferença no RF do PP puro e contendo 15% de XLPE é significativo, ou seja, o XLPE realmente diminui a RF de PP puro. A diferença entre as composições 5/4 e 25/4 e as médias das composições 5/8 e 25/8 também se mostraram diferentes. O que significa que tanto o XLPE como o EPM têm efeito sobre esta propriedade. O mesmo ocorre para o módulo em flexão.

Tabela 24 - ANOVA Efeito do XLPE em XD para RF e Módulo em flexão  
Efeito do XLPE em XD

			<i>Valor - p</i>	
EPM (%)	XLPE (%)	Amostras	RF 5%	E Flexão 3%
0	0* (PP puro)	XLPE/EPM/PP	<b>6,91429E-06</b>	<b>3,68909E-08</b>
	15	XLPE/EPM/PP		
4	5	XLPE/EPM/PP	<b>2,77999E-09</b>	<b>5,26175E-09</b>
	25	XLPE/EPM/PP		
8	5	XLPE/EPM/PP	<b>4,53738E-10</b>	<b>4,11329E-08</b>
	25	XLPE/EPM/PP		

Fonte: Autora

No caso do processamento no mixer banbury e posterior extrusão, observam-se que as variações nas concentrações tanto de XLPE como de EPM afetaram significativamente a RF e Ef, conforme comprovado pelos valores de p nas tabelas 25 e 26.

Tabela 25 - ANOVA Efeito do EPM em MBX para RF e Módulo em flexão  
Efeito do EPM em MBX

			<i>Valor - p</i>	
XLPE (%)	EPM (%)	Amostras	RF 5%	E Flexão 3%
5	4	XLPE/EPM + PP	<b>0,000239132</b>	<b>0,000523548</b>
	8	XLPE/EPM + PP		
25	4	XLPE/EPM + PP	<b>6,21775E-06</b>	<b>3,16792E-06</b>
	8	XLPE/EPM + PP		

Fonte: Autora

Tabela 26 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX para RF e Módulo em flexão  
Efeito do XLPE em MBX

			<i>Valor - p</i>	
EPM (%)	XLPE (%)	Amostras	RF 5%	E Flexão 3%
4	5	XLPE/EPM + PP	<b>1,0933E-08</b>	<b>3,66112E-08</b>
	25	XLPE/EPM + PP		
8	5	XLPE/EPM + PP	<b>4,70884E-10</b>	<b>3,47948E-10</b>
	25	XLPE/EPM + PP		

Fonte: Autora

Outra comparação pode ser estabelecida quanto às composições de mesmo teor, processadas por diferentes processos: XD e MBX. Por meio do ANOVA, tabela 27, nota-se que tanto o XLPE quanto o EPM e o tipo de processamento tiveram efeito e apresentaram diferença relevante. Apenas a composição 5/8 não apresentou diferença relevante dos resultados.

Tabela 27 - ANOVA XD versus MBX para RF e Módulo em flexão  
XD versus MBX

		<i>Valor - p</i>	
XLPE (%)	EPM (%)	RF 5%	E Flexão 3%
5	4	<b>5,68629E-05</b>	<b>3,5528E-05</b>
	8	0,020340749	<b>0,000049763</b>
25	4	<b>0,000359607</b>	<b>1,11984E-05</b>
	8	<b>1,67923E-05</b>	<b>6,36754E-05</b>

Fonte: Autora

Quanto ao planejamento estatístico 2 por 2 com ponto central, os coeficientes das equações ajustadas para XD e MBX:  $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$ , estão descritos nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD

XD	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
Resistência à flexão	<b>30,96440</b>	<b>-8,10700</b>	<b>-3,32300</b>	0,16300	0,98928
Módulo em flexão	<b>1,131200</b>	<b>-0,261000</b>	<b>-0,105000</b>	-0,007000	0,98388

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Observa-se que o R<sup>2</sup> de XD e MBX, tanto para resistência a flexão, quanto para o módulo em flexão, apresenta um bom ajuste do modelo. Isto significa que este modelo estatístico é capaz de explicar os valores e resultados observados neste trabalho, com nível de confiança de 95%.

Analisando os diagramas de Pareto de XD e MBX, quanto a RF, pode-se observar que o teor de XLPE (a<sub>1</sub>), teve maior efeito significativo, que o EPM (a<sub>2</sub>), sendo ambos negativos e que a interação (a<sub>3</sub>) entre eles não apresentou influência sobre esta propriedade. O que confirma o decréscimo gradual a medida que o teor de XLPE e EPM foram aumentados.

Quanto ao módulo em flexão, observa-se que o teor de XLPE e EPM tiveram efeito significativo e negativo, representados por a<sub>1</sub> e a<sub>2</sub>, respectivamente, sendo o teor de XLPE a variável de maior influência e a interação (a<sub>3</sub>) entre as variáveis não foi significativa, conforme as tabelas 28 e 29. Isto significa que o comportamento borrachoso do XLPE e a presença de EPM flexibiliza o PP, consequentemente diminuiu o módulo.

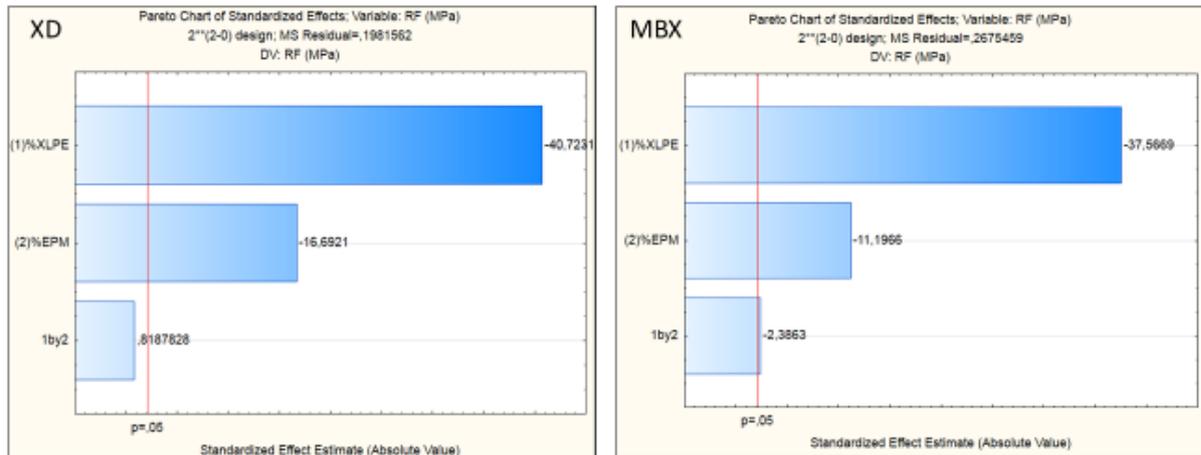
Tabela 29 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX

MBX	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
Resistência à flexão	<b>29,09920</b>	<b>-8,69000</b>	<b>-2,59000</b>	<b>-0,55200</b>	0,98657
Módulo em flexão	<b>1,034400</b>	<b>-0,282000</b>	<b>-0,084000</b>	-0,010000	0,98229

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

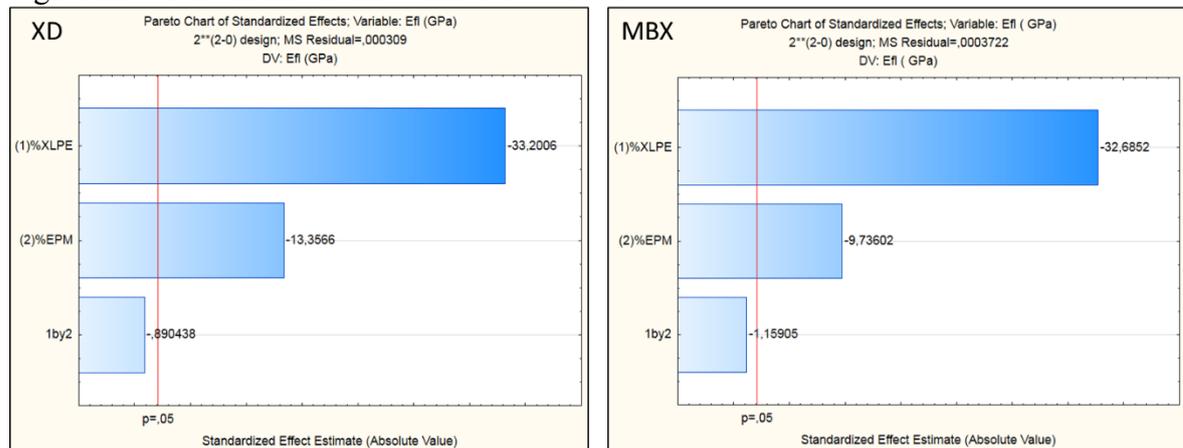
Os diagramas de Pareto, nas figuras 34 e 35, mostram claramente os efeitos das variáveis e suas interações nas propriedades em flexão, nos dois tipos de processamento.

Figura 34 - Gráfico de Pareto resistência à flexão



Fonte: Autora

Figura 35 - Gráfico de Pareto módulo em flexão



Fonte: Autora

### 4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Na seção seguinte serão discutidas as propriedades térmicas.

#### 4.3.1 HDT

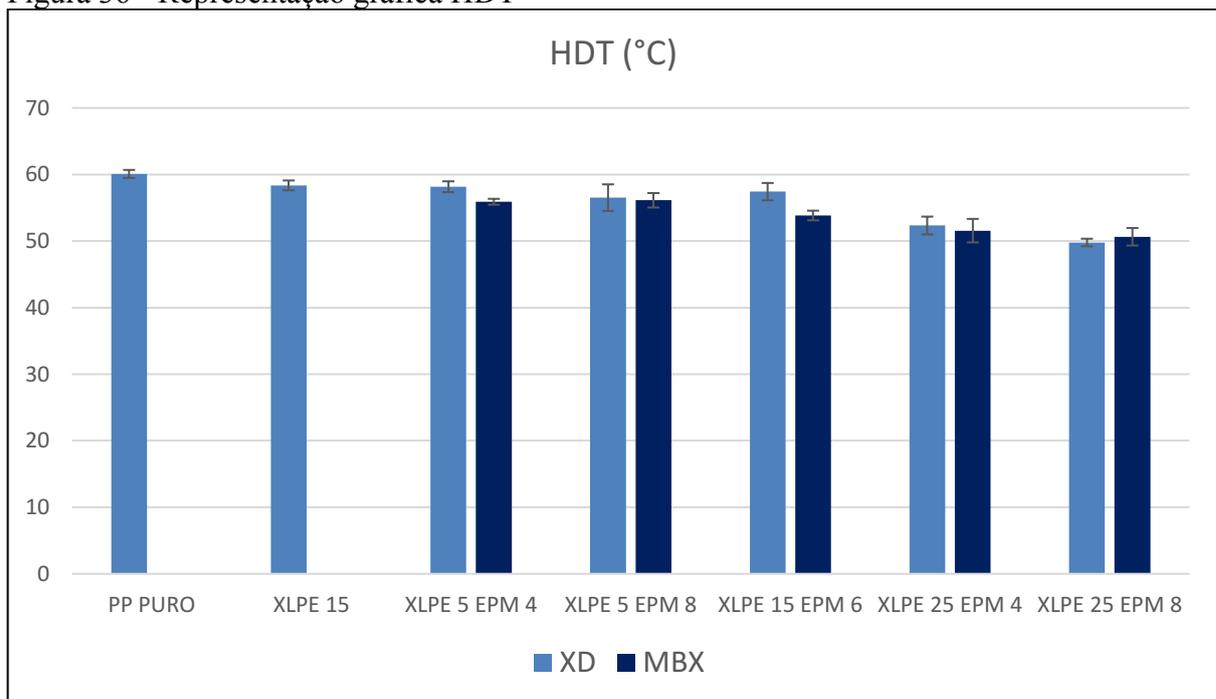
Os resultados do ensaio de HDT e seus respectivos desvios estão descritos na tabela 30 e representação gráfica pode ser observada na figura 36.

Tabela 30 - Resultados e desvios do ensaio de HDT

Ensaio de HDT			
PROCESSO	COMPOSIÇÃO	HDT (°C)	DESVIO
<b>XD</b>	PP PURO	60,08	0,61
	XLPE 15%	58,36	0,74
	XLPE 5% EPM 4%	58,16	0,81
	XLPE 5% EPM 8%	56,52	2,00
	XLPE 15% EPM 6%	57,42	1,31
	XLPE 25% EPM 4%	52,34	1,33
	XLPE 25% EPM 8%	49,78	0,57
<b>MBX</b>	XLPE 5% EPM 4% M	55,9	0,44
	XLPE 5% EPM 8% M	56,12	1,08
	XLPE 15% EPM 6% M	53,84	0,72
	XLPE 25% EPM 4% M	51,56	1,76
	XLPE 25% EPM 8% M	50,64	1,32

Fonte: Autora

Figura 36 - Representação gráfica HDT



Fonte: Autora

Segundo Rabelo (2000), as propriedades obtidas dependem da quantidade de borracha incorporada, sendo alta resistência ao impacto associada com a diminuição na rigidez e temperatura de deflexão. Quanto à diminuição da rigidez, como já discutido, observou-se que a borracha incorporada teve efeito significativo, porém o XLPE apresentou maior efeito. O mesmo comportamento é observado quanto à temperatura de deflexão (HDT). O EPM tem efeito da diminuição da temperatura em XD, mas o XLPE apresentou maior efeito sobre esta propriedade. Isto indica que o XLPE apresenta um comportamento borrachoso e age semelhante a partículas de borracha dispersas incorporada a uma matriz rígida.

As tabelas 31, 32, 33, 34, 35 apresentam a comparação dos resultados de HDT, cujas diferenças relevantes estão em negrito. Analisando a tabela 31, quanto ao efeito do EPM, nota-se que  $H_0$  deve ser rejeitado somente para teores de 25% de XLPE, isto significa que a diminuição no HDT relevante.

Tabela 31 - ANOVA Efeito do EPM para XD no HDT

XD			
Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Amostras	Valor - p
5	4	XLPE/EPM/PP	0,127613268
	8	XLPE/EPM/PP	
15	0	XLPE/EPM/PP	0,198713489
	6	XLPE/EPM/PP	
25	4	XLPE/EPM/PP	<b>0,004263022</b>
	8	XLPE/EPM/PP	

Fonte: Autora

Analisando a tabela 32, observa-se que a diferença no HDT do PP puro e contendo 15% de XLPE é significativo, ou seja, o XLPE realmente diminui a temperatura de distorção térmica do PP puro. A diferença entre as composições 5/4 e 25/4 e as médias de das composições 5/8 e 25/8 se mostraram diferentes, o que significa que o teor de XLPE, diminui o HDT.

Tabela 32 - ANOVA Efeito do XLPE em XD no HDT

XD			
Teor de EPM (%)	Teor de XLPE (%)	Amostras	Valor - p
0	0*	XLPE/EPM/PP	<b>0,003778887</b>
	15	XLPE/EPM/PP	
4	5	XLPE/EPM/PP	<b>3,26177E-05</b>
	25	XLPE/EPM/PP	
8	5	XLPE/EPM/PP	<b>8,78893E-05</b>
	25	XLPE/EPM/PP	

Fonte: Autora

Na tabela 33, observa-se que  $H_0$  deve ser aceito, o que significa que o teor de EPM não tem influência sobre o HDT.

Tabela 33 - ANOVA Efeito do EPM em MBX no HDT

MBX			
Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Amostras	Valor - p
5	4	XLPE/EPM + PP	0,685551177
	8	XLPE/EPM + PP	
25	4	XLPE/EPM + PP	0,377622541
	8	XLPE/EPM + PP	

Fonte: Autora

Já na tabela 34, observa-se que assim como em XD, o teor de XLPE tem efeito relevante nas composições processadas no mixer banbury, diminuído assim o HDT.

Tabela 34 - ANOVA Efeito do XLPE em MBX no HDT

MBX			
Teor de EPM (%)	Teor de XLPE (%)	Amostras	Valor - p
4	5	XLPE/EPM + PP	<b>0,000697725</b>
	25	XLPE/EPM + PP	
8	5	XLPE/EPM + PP	<b>9,45492E-05</b>
	25	XLPE/EPM + PP	

Fonte: Autora

Estabelecendo uma relação entre as composições XD e MBX de mesmo teor, observa-se que apenas a composição 5/4 teve efeito relevante quanto à diminuição do HDT, o que indica que o tipo de processamento influenciou nesta composição (tabela 35).

Tabela 35 - ANOVA XD versus MBX para HDT

XD versus MBX		
Teor de XLPE (%)	Teor de EPM (%)	Valor - p
5	4	<b>0,000604611</b>
	8	0,704295776
25	4	0,453054789
	8	0,217614943

Fonte: Autora

Quanto aos resultados do planejamento estatístico 2 por 2 com ponto central, os coeficientes das equações ajustadas XD:  $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$ , estão descritos na tabela 36.

Tabela 36 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem XD

XD	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
HDT (°C)	<b>54,84400</b>	<b>-6,28000</b>	<b>-2,10000</b>	-0,46000	0,74516

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

É possível observar que o R<sup>2</sup>, apresenta um ajuste razoável do modelo para o HDT. Além disso, o teor de XLPE e EPM tiveram efeito significativo sobre esta propriedade. Nota-se por meio do tratamento estatístico que a diminuição aparentemente pouco expressiva já discutida, teve efeito significativo quanto ao teor de XLPE e EPM. A interação entre as variáveis não foi significativo e, ambas atribuíram um efeito negativo sobre o HDT. Isso significa que a diminuição observada, apesar de baixa, é relevante.

Os coeficientes das equações ajustadas para MBX:  $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$ , estão descritos na tabela 37. Semelhante a XD, o R<sup>2</sup> ajustado para o grupo MBX, também apresenta um ajuste razoável do modelo.

Tabela 37 - Coeficiente das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem MBX

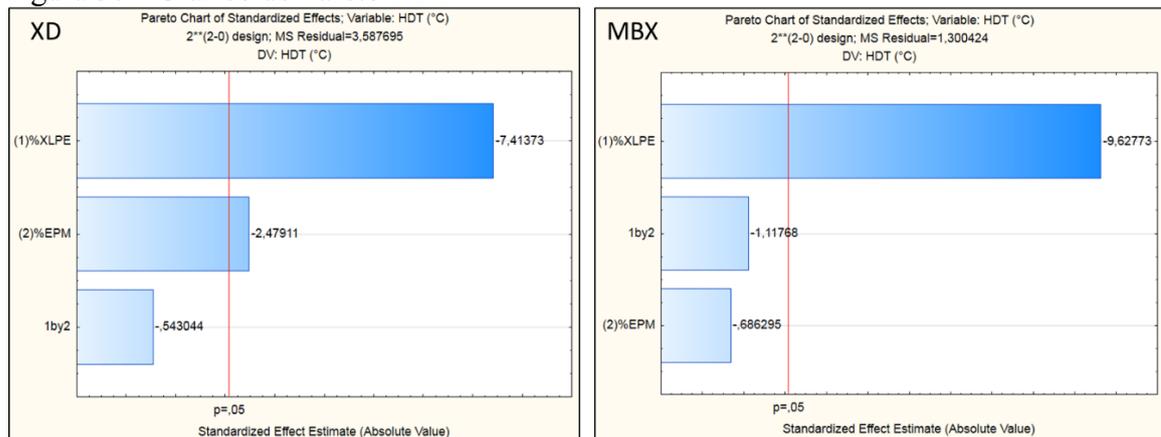
MBX	termos lineares				R <sup>2</sup> ajustado
	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	
HDT (°C)	<b>53,61200</b>	<b>-4,91000</b>	-0,35000	-0,57000	0,81805

Fonte: Software Statistica® - StatSoft

Diferentemente das composições XD, a única variável que teve efeito significativo sobre o HDT, foi o teor de XLPE. O teor de XLPE, também teve efeito negativo, e apesar da baixa diminuição desta propriedade a princípio desprezível, por meio do tratamento estatístico observa-se que esta diminuição é relevante e deve ser considerada. O teor de EPM e a interação das variáveis não apresentaram efeito significativo.

Novamente, os diagramas de Pareto (figura 37), apresentam melhor visualização dos efeitos das variáveis e suas interações na propriedade térmica HDT.

Figura 37 - Gráfico de Pareto HDT



Fonte: Autora

A validação do modelo está descrita na seção a seguir.

#### 4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO

Para verificar a necessidade ou não de expandir o modelo do planejamento experimental, ou seja, para verificação de curvatura, foi realizada uma comparação do intercepto do modelo do planejamento estatístico com os resultados obtidos do ponto central, ou seja, a composição contendo 15% de XLPE e 6% de EPM. Esta comparação é mostrada nas tabelas 38 e 39 a seguir.

Tabela 38 - Comparação do intercepto do modelo do planejamento estatístico com os resultados do ponto central para XD.

	a <sub>0</sub>	Ponto central (XLPE 15% EPM 6%)	R <sup>2</sup>
<b>Resistência ao impacto (kJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>5,052400</b>	<b>4,66</b>	0,59755
Resistência à tração (MPa)	22,40520	22,27	0,98528
Módulo elástico de tração (MPa)	1,37440	1,41	0,78453
<b>Deformação na ruptura (%)</b>	<b>11,78080</b>	<b>9,38</b>	0,63167
Resistência à flexão (MPa)	30,96440	30,94	0,98928
Módulo elástico de flexão (GPa)	1,131200	1,13	0,98388
<b>HDT (°C)</b>	<b>54,84400</b>	<b>57,42</b>	0,74516

Fonte: Autora

Tabela 39 - Comparação do intercepto do modelo do planejamento estatístico com os resultados do ponto central para MBX.

	a <sub>0</sub>	Ponto central (XLPE 15% EPM 6%)	R <sup>2</sup>
<b>Resistência ao impacto (kJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>5,166400</b>	<b>4,80</b>	0,18862
Resistência à tração (MPa)	22,51320	21,92	0,99252
<b>Módulo elástico de tração (MPa)</b>	<b>1,204000</b>	<b>1,25</b>	0,65403
Deformação na ruptura (%)	28,0088	28,85	0,57621
Resistência à flexão (MPa)	29,09920	28,70	0,98657
Módulo elástico de flexão (GPa)	1,034400	1,03	0,98229
HDT (°C)	53,61200	53,84	0,81805

Fonte: Autora

Comparação dos resultados do ponto central com o intercepto do modelo (a<sub>0</sub>) para cada propriedade estudada, mostram grande similaridade, com exceção da resistência ao impacto e do módulo elástico em tração, devido mais pela variância da técnica de medida dessas propriedades do que pela inadequação do modelo. Sendo assim, supõe-se que seja verdadeira a hipótese que há uma relação linear entre cada variável independente e a propriedade, ou seja, não existe curvatura, portanto não houve necessidade de expandir o planejamento neste intervalo de estudo.

Nos tópicos seguintes serão discutidos os resultados observados no MEV.

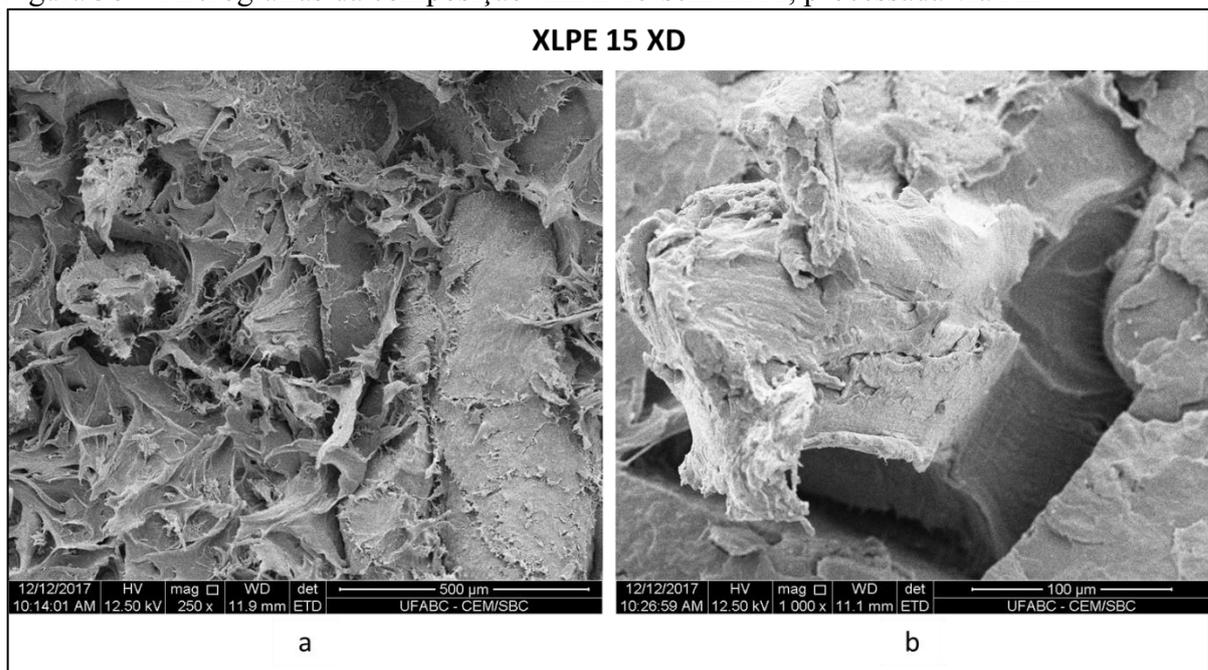
#### 4.5 MORFOLOGIA

As figuras 38 a 43 apresentam as micrografias de MEV para a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos no ensaio de tração e serão discutidas nesta seção.

Na figura 38 é possível observar as micrografias de diferentes regiões da composição XLPE 15 processada por XD junto ao PP, sem a presença do EPM (XLPE15/EPM0/PP85). É possível distinguir a fase dispersa XLPE da matriz PP, superfície morfologicamente típica de misturas de componentes imiscíveis (COSTA et al. 2012). Além disso, nota-se uma superfície pouco homogênea e bastante deformada, (deformação das partículas de XLPE e da matriz). Espaços vazios podem ser visualizados em torno das partículas, consequente da fraca adesão interfacial.

Ao reticular um polietileno, transforma-se um polímero dúctil e semicristalino em um elastômero flexível, melhorando a estabilidade dimensional em temperaturas elevadas, a resistência ao impacto, e maior resistência ao stress crack (TAMBOLI, 2004). Isto talvez explique o aspecto “borrachoso” do XLPE que provavelmente contribuiu para aumento da resistência ao impacto mesmo sem a presença do EPM. Isso corrobora os resultados de resistência ao impacto que mostraram que houve diferença nos resultados desta propriedade para a composição XLPE 15 em relação ao PP puro.

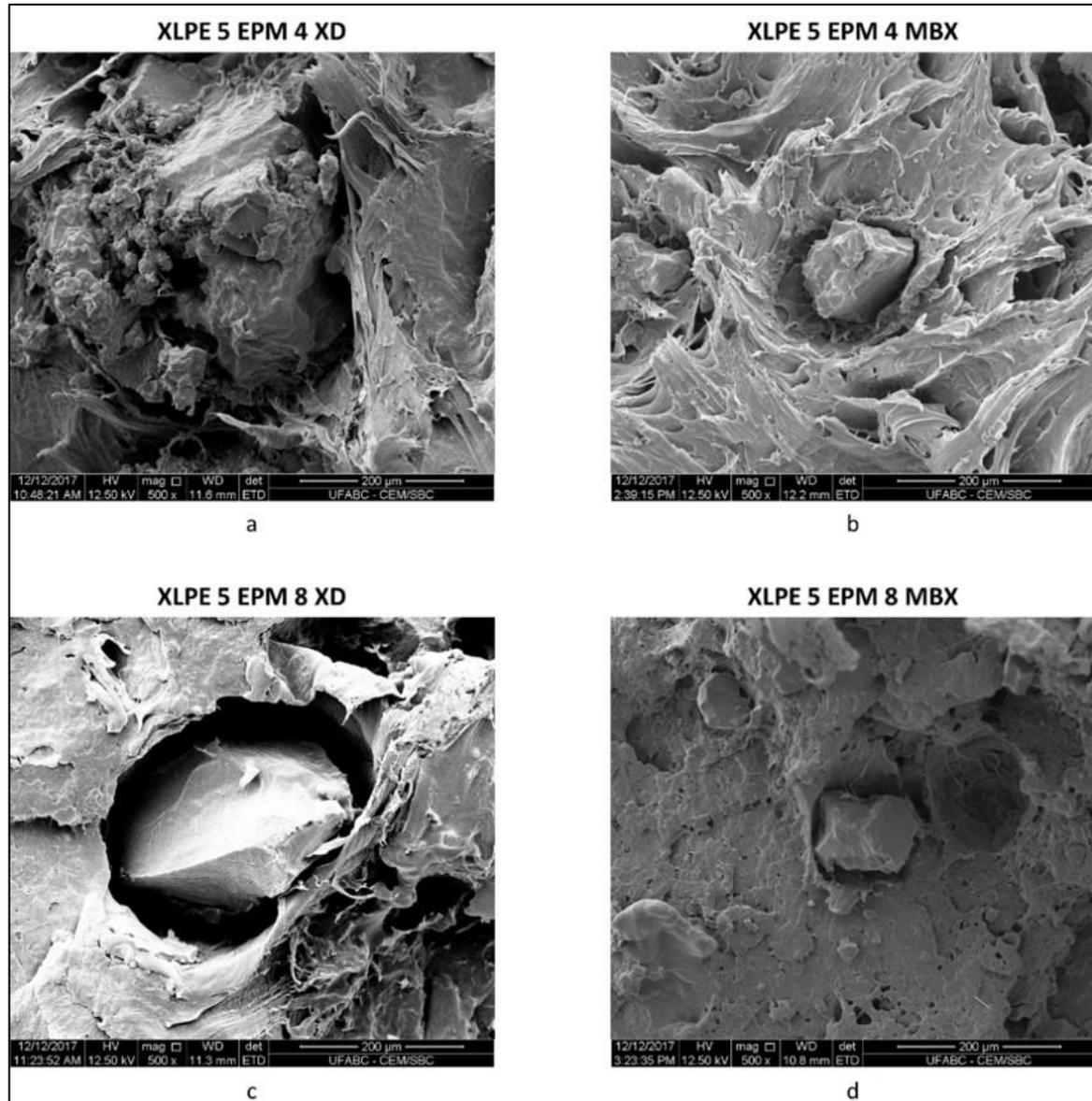
Figura 38 – Micrografias da composição XLPE 15 sem EPM, processada via XD



Fonte: Autora

A adição de EPM, produz diferentes características superficiais das observadas na figura 38 entre XD e MBX.

Figura 39 – Diferença do tamanho de partícula entre XD e MBX nas composições 5/4 e 5/8 com aumento de 500 x.



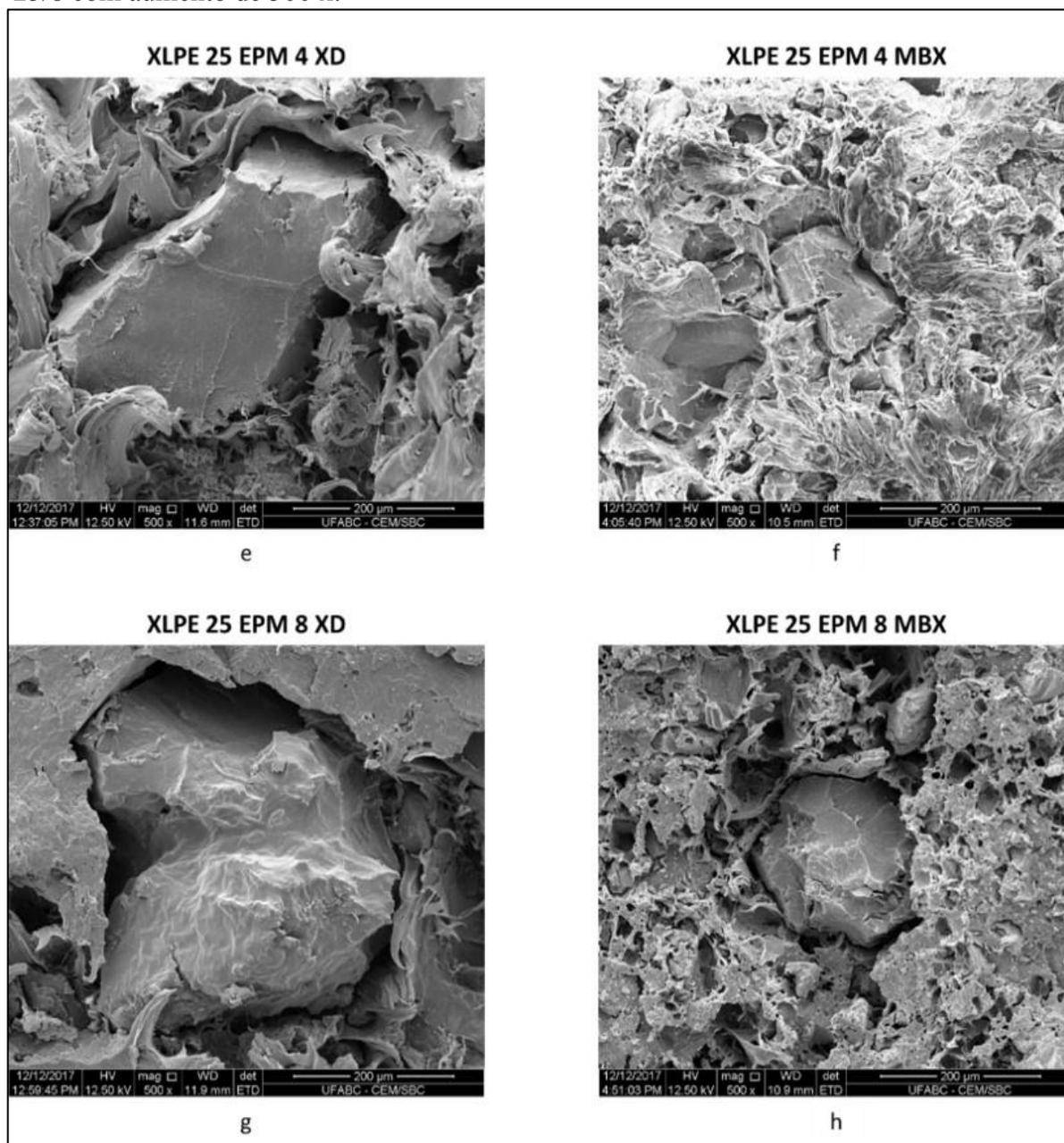
Fonte: Autora.

Observa-se que o EPM envolve a partícula de XLPE. Porém, no processamento XD, há evidências de que o recobrimento não ocorre em torno de toda a partícula e este efeito pode ser observado na figura 39 (a), (c) e figura 40 (e), (g). Já no processamento MBX, a pré-mistura parece promover a diminuição do tamanho de partícula, o que facilitou o recobrimento da partícula de XLPE pelo EPM, e melhorou a interação em MBX observado na figura 39 (b), (d) e figura 40 (f) e (h), já discutido em tração e corrobora com os resultados obtidos para deformação na ruptura, e explica o comportamento mais dúctil, e o

esbranquiçamento observado nos corpos de prova durante o ensaio de tração que sugere microfibrilamento.

As micrografias revelaram que o tipo de processamento influenciou no tamanho de partícula, para todas as composições de maior e menor teor de XLPE e EPM. Observa-se também a pobre adesão interfacial e a presença de vazios.

Figura 40 - Diferença do tamanho de partícula entre XD e MBX nas composições 25/4 e 25/8 com aumento de 500 x.

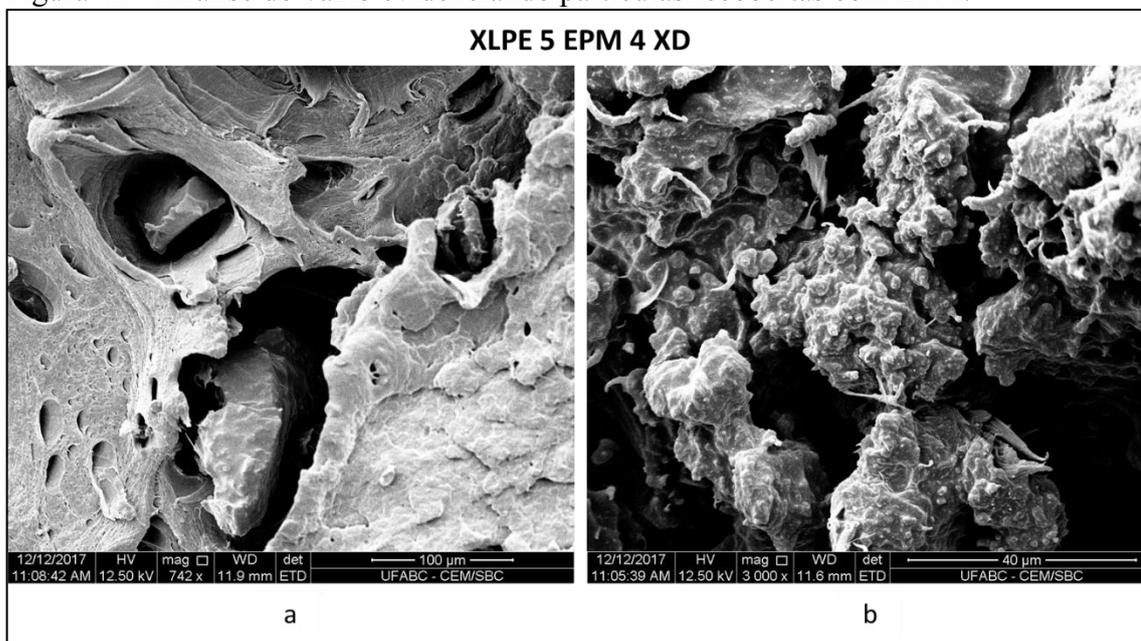


Fonte: Autora.

Para os baixos teores de XLPE e EPM (figura 41), é possível observar na micrografia que, ao explorar o vazio presente na interface, aparentemente partículas de XLPE encontram-se recobertas com EPM interligadas, indicadas pela estrutura fibrilar presente e pode ser observado na figura 42. Isso indica que, aparentemente, o EPM tem uma melhor interação com o XLPE do que com a matriz.

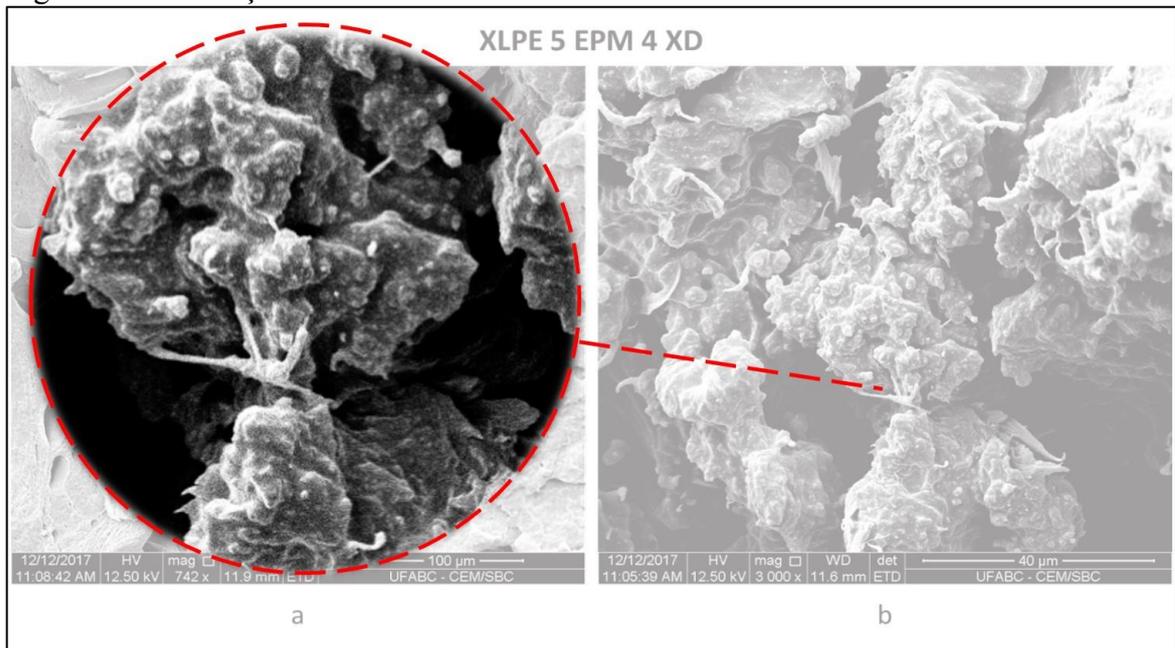
Conseqüentemente, mesmo com a melhor dispersão em MBX e partículas de menor tamanho, a fraca interação com a matriz leva a uma pobre adesão na interface, produzindo vazios, o que corrobora com os resultados obtidos no ensaio de tração. Pode se dizer que o EPM não parece atuar como compatibilizante efetivamente, mas a boa interação com o XLPE influenciou nas propriedades estudadas.

Figura 41 - Análise do vazio evidenciando partículas recobertas com EPM.



Fonte: Autora

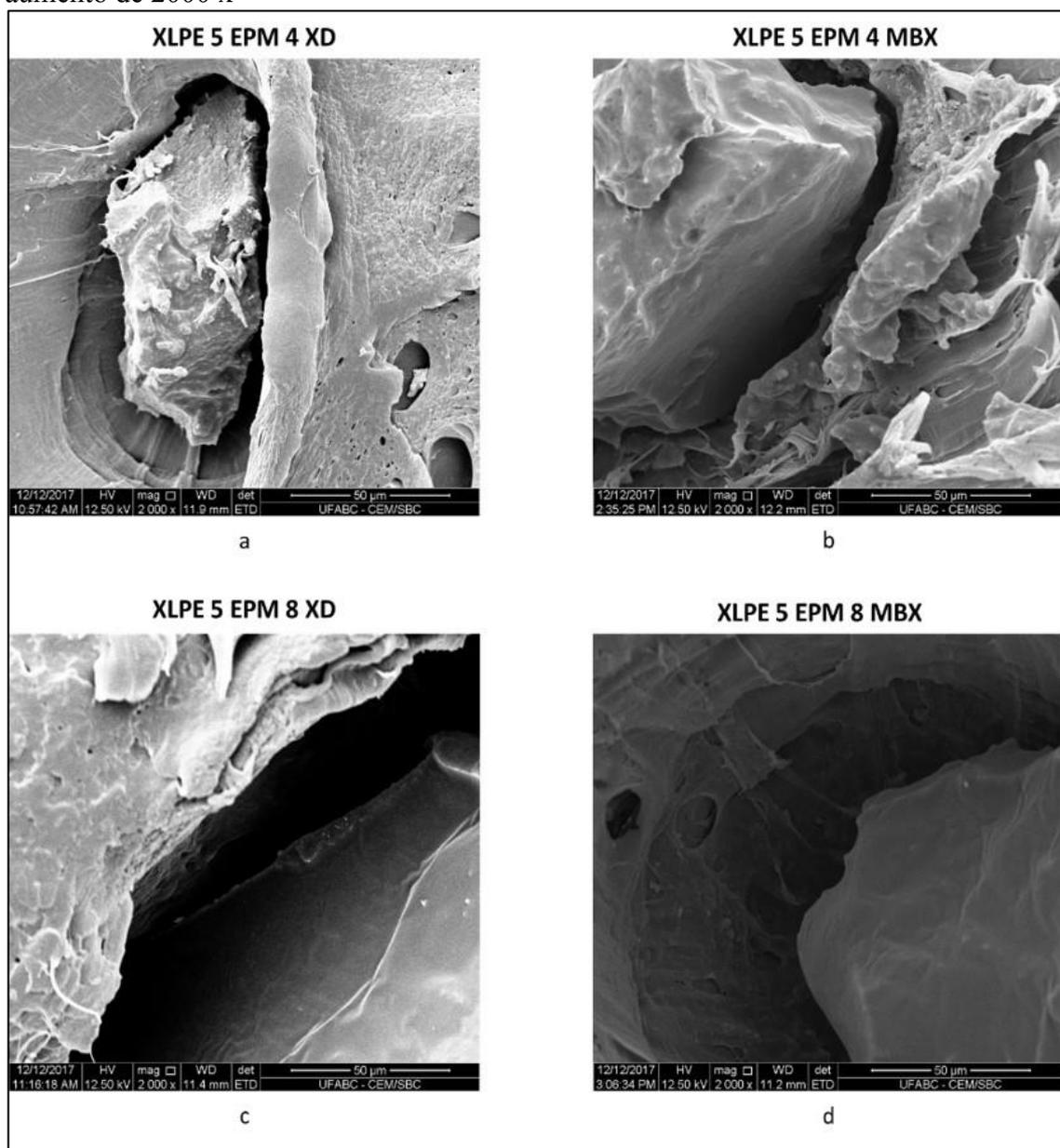
Figura 42 - Presença de fibrilas



Fonte: Autora

Na figura 43 e 44, é possível observar as micrografias das composições de menor e maior teor de XLPE e EPM para um aumento de 2000x.

Figura 43 - Análise dos vazios na interface nas composições 5/4 e 5/8 para XD e MBX com aumento de 2000 x

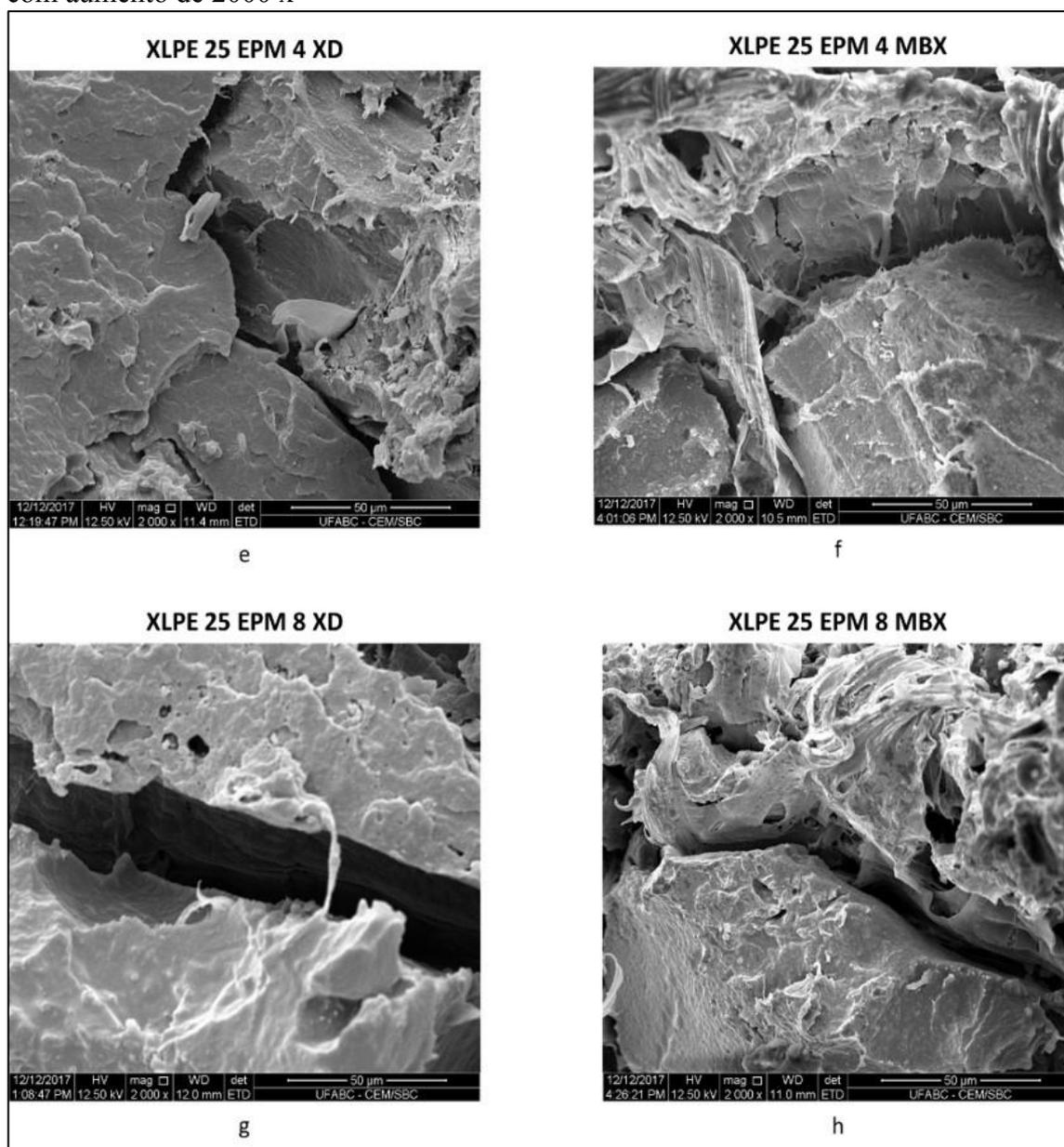


Fonte: Autora

Para o baixo teor de XLPE, o aumento no teor de EPM não mostrou melhora na adesão entre o XLPE e a matriz PP, pois não houve fechamento expressivo dos vazios entre a fase dispersa e a matriz, conforme observado nas micrografias da figura 43 (a), (b) (c) e (d). Isso corrobora os resultados da deformação na ruptura que mostraram que não houve diferença nos resultados desta propriedade para as composições 5/4 e 5/8 suportados pelo ANOVA. Por outro lado, o tipo de processamento MBX influenciou nos resultados de deformação na ruptura. Isto significa que embora não houve fechamento expressivo dos vazios consequente da pobre adesão, a melhor dispersão facilitou o recobrimento da partícula,

promovendo o microfibrilamento, aumentando a deformação na ruptura e diminuído o módulo elástico. Já para o maior teor de XLPE e EPM, verificou-se um estreitamento dos vazios conforme observado na figura 44, o que pode indicar uma melhora na adesão interfacial, porém não suficiente para ganhos expressivos nas propriedades estudadas. Isso corrobora os resultados que o efeito do teor de XLPE é maior que o efeito de EPM nas propriedades de tração.

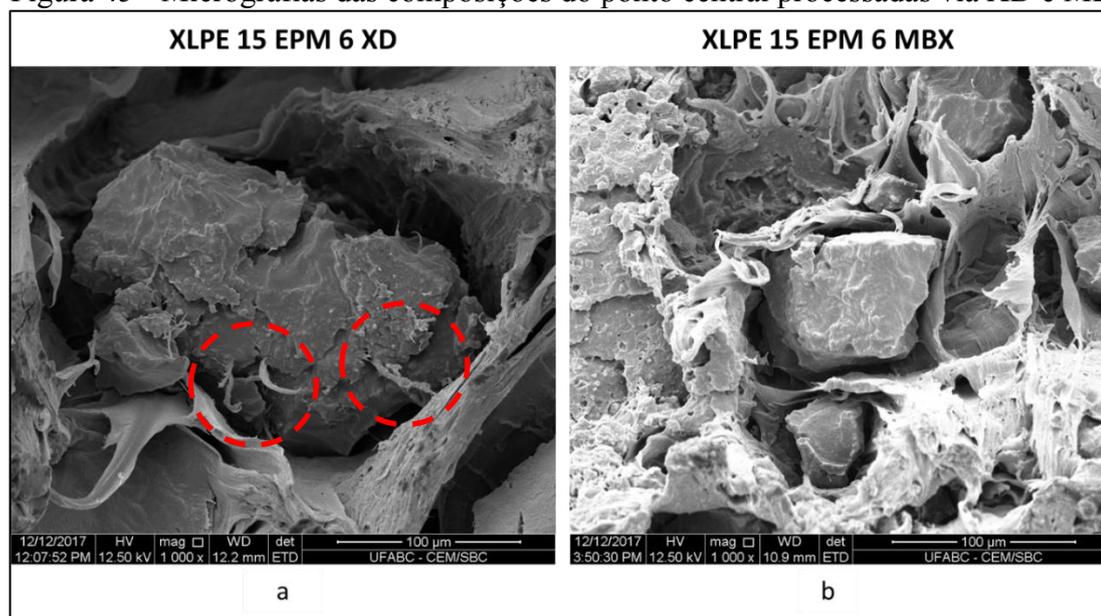
Figura 44 - Análise dos vazios na interface nas composições 25/4 e 25/8 para XD e MBX com aumento de 2000 x



Fonte: Autora

Na figura 45, pode-se observar as micrografias das composições 15/6 XD e MB.

Figura 45 - Micrografias das composições do ponto central processadas via XD e MBX.

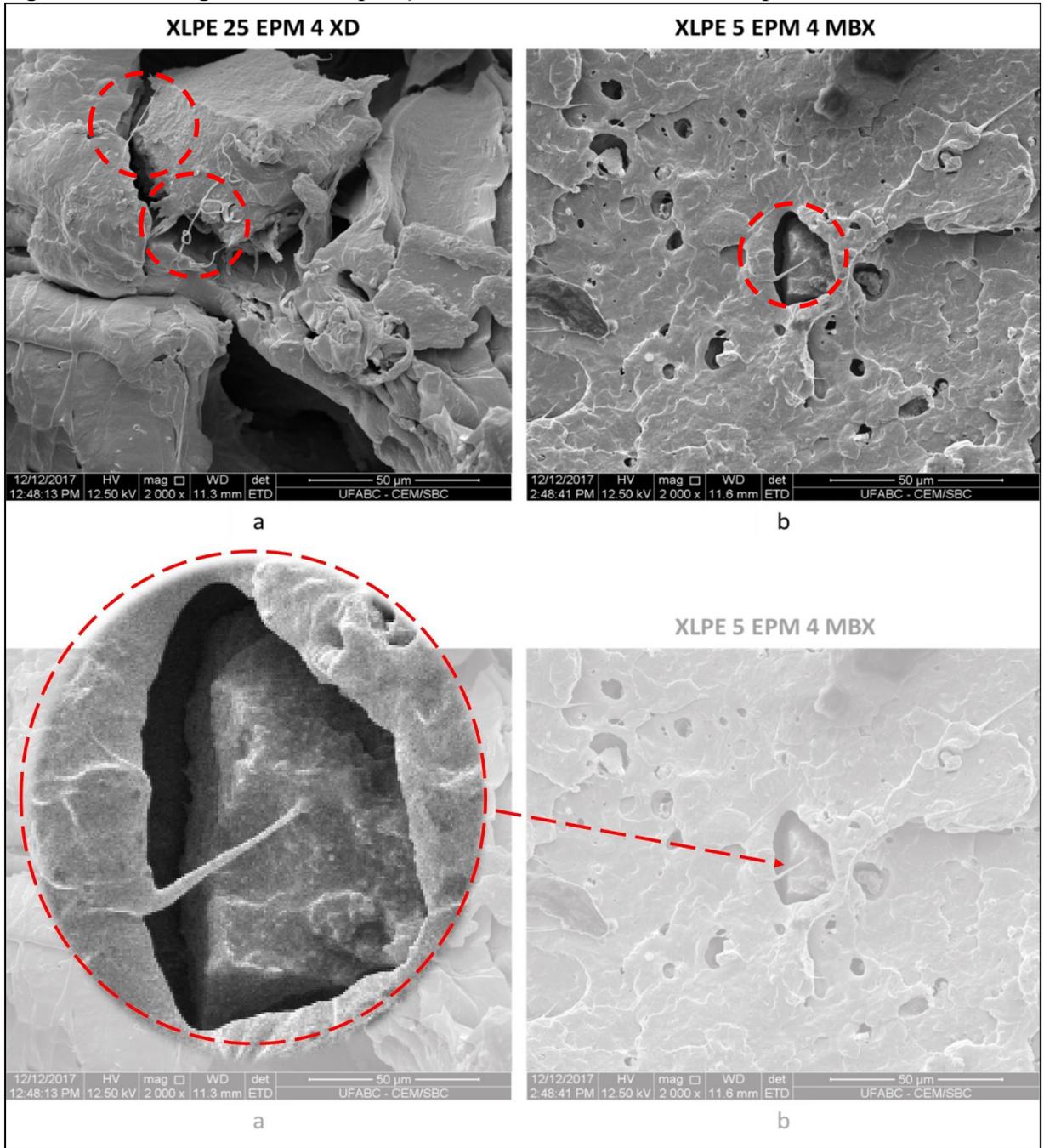


Fonte: Autora

Verificou-se que para ambos os processos as partículas estão recobertas pelo EPM. Nota-se também uma região bastante deformada, e aparentemente uma moderada redução no vazio interfacial. Há evidências de “fibrilas” saindo da partícula interligando com a matriz, sinalizado em vermelho.

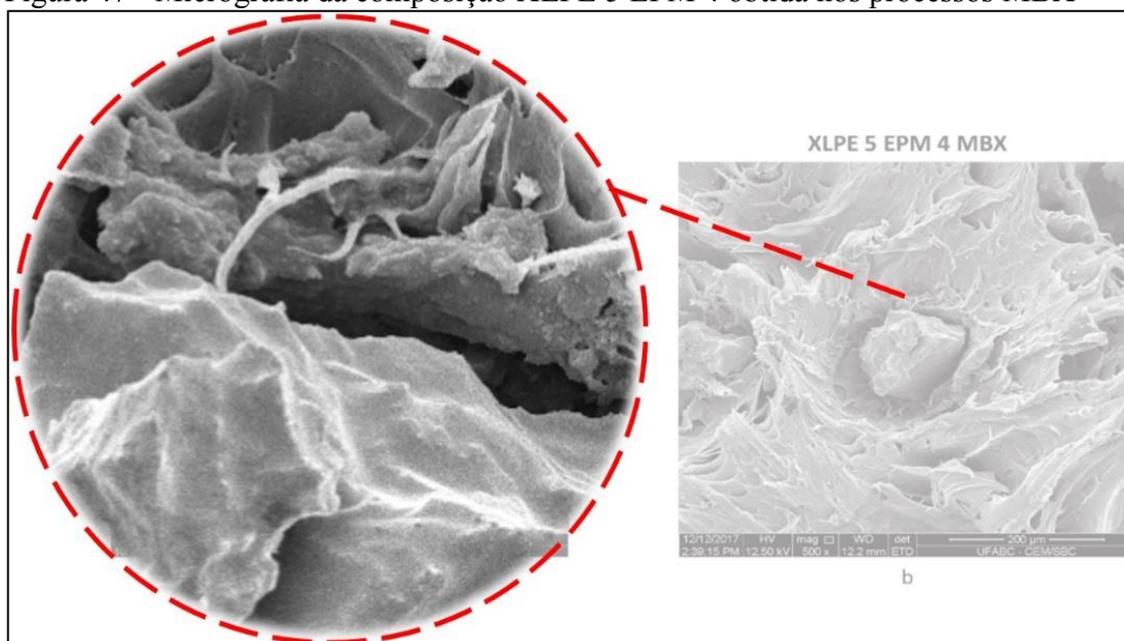
Na figura 46 e 47, é possível observar a presença de fibrilas que interligam as partículas recobertas a matriz. Observa-se que alguma adesão há com a matriz, porém muito baixa.

Figura 46 - Micrografias da composição XLPE 25 EPM 4 obtida nos processos XD e MBX



Fonte: Autora

Figura 47 - Micrografia da composição XLPE 5 EPM 4 obtida nos processos MBX



Fonte: Autora

As conclusões finais deste trabalho de dissertação seguem na próxima seção, bem como as sugestões para trabalhos futuros, e as curvas obtidas no ensaio de tração e flexão e o espectro FTIR, disponibilizados no apêndice A, B e C.

## 5 CONCLUSÕES

A incorporação de resíduos de XLPE micronizado em PP por dois métodos de processamento sendo: extrusão direta de todos os componentes em dupla rosca e a pré-mistura do XLPE e EPM em uma câmara de mistura com rotor banbury, e posterior extrusão com PP em dupla rosca demonstraram ser meios viáveis para a reciclagem do resíduo XLPE.

Com exceção da resistência ao impacto, que teve um aumento máximo de 50% em relação à do PP puro, todas as propriedades avaliadas diminuíram com a incorporação de XLPE sem e com EPM.

A presença de maiores concentrações de XLPE contribui para o aumento da resistência ao impacto e as propriedades de impacto são mantidas independentemente do tipo de processamento quando comparadas ao PP puro.

A pré-mistura realizada na câmara de mistura, entre a fase dispersa particulada e o compatibilizante, é mais efetiva em termos de dispersão e homogeneidade, pois promoveu o recobrimento das partículas de XLPE pelo EPM, corroborado pelos resultados apresentados principalmente pela propriedade de deformação na ruptura e pela microscopia eletrônica de varredura.

As análises por MEV revelaram adesão interfacial pobre entre a matriz e a fase dispersa e a presença de algumas fibrilas.

O EPM aparentemente atuou mais como modificador de impacto do que como compatibilizante.

O planejamento experimental 2 por 2 com ponto central mostrou que nos dois processos estudados, no intervalo de teores investigados de XLPE entre 5 e 25% e EPM entre 4 e 8%, os aumentos tanto de XLPE e EPM tiveram efeito significativo e reduziram as resistências e módulos elásticos em flexão e em tração.

A interação entre as variáveis teve efeito significativo e negativo apenas nas resistências ao impacto e tração no processo de extrusão direta. O efeito significativo e positivo foi do EPM na resistência ao impacto também no processo de extrusão direta.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para caracterização térmica e avaliar os eventos térmicos, como por exemplo, as temperaturas de transição vítrea, fusão e influências no grau de cristalinidade.

Realizar os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) para avaliar a perda de massa e caracterizar a degradação.

Estudar os tipos de EPM e sua influência na adesão XLPE/PP

Utilizar outros tipos de elastômero como compatibilizante

Utilizar um PP copolímero como matriz em vez de um PP homopolímero

Realizar o teor de gel a fim de caracterizar o resíduo

Avaliar a influência do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas em uma matriz PP

Avaliar a influência do tamanho de partícula na adesão interfacial entre fase dispersa e matriz PP com e sem compatibilizante

Aprofundar o estudo quanto ao tipo e condições de processamento, e das técnicas de mistura

Estudar diferentes teores de XLPE/PP com e sem compatibilizante expandindo os intervalos de estudo

Destinar as composições em estudo a aplicações possíveis como realizado por alguns dos trabalhos apresentados na revisão bibliográfica.

## PUBLICAÇÕES

MARIANO Louise R.S. ; FERREIRA, A. C. B. ; SOUZA, E. W. ; Bonse, Baltus C. . **Recycling of rejected automotive control switch buttons consisting of glass fiber reinforced PA6 and PC inserts.** In: The 9th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, 2016, Cracóvia. MoDeSt 2016 Book of Abstracts, 2016

MARIANO Louise, R. S. ; FERREIRA, A. C. B. ; SOUZA, E. W. ; Bonse, Baltus C. . **Reciclagem do Refugo da Produção de Peças Automotivas Sobre-Injetadas: Blenda PA6FV/PC.** In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal RN. Anais do 22 CBECiMat, 2016.

MARIANO Louise R.S.; BONSE, B. C. **Efeito do Tipo de Processamento na Incorporação de Resíduos de XLPE em Polipropileno.** In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA, 2014. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D638>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
- \_\_\_\_\_. **D6110-17**: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6110>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
- \_\_\_\_\_. **D648-16**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. West Conshohocken, PA, 2016. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D648>>. Acesso em 20 abr. 2018.
- \_\_\_\_\_. **D790-17**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D790>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
- ANJOS, A. **Curso Planejamento de Experimentos II**: notas de aula. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2004. 90 f. Apostila. Disponível em: <<https://docs.ufpr.br/~aanjos/CE214/apostila/apostila.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2018.
- ASHIHARA, S. Recycling of Insulation of 600V XLPE Cable Using Supercritical Alcohol. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS, 2008, Mie. **Proceedings...** Mie: IEEE, 2008. p. 522-525. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/4664473/>>. Acesso em: 22, abr. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2016**: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil\\_2016\\_Abiplast\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf)>. Acesso em: 31 jan. 2018.
- AVRAAM, I. I.; KEYUAN, H. Recycling peroxide-crosslinked Polyethylene. **Society of Plastics Engineers**: plastics research online 2014. Disponível em: <<http://4spepro.org/pdf/005351/005351.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2018.
- BABRAUSKAS, V. Mechanisms and Modes for Ignition of Low-Voltage PVC Wires, Cables, and Cords. **Wiley Periodicals**, v. 30, n.2, p. 291-309, Mar/Apr. 2005. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/fam.900>>. Acesso em: 22, abr. 2018.
- BAEK, B. K. Continuous Supercritical Decrosslinking Extrusion Process for Recycling of Crosslinked Polyethylene Waste. **Wiley Periodicals**, v.132, n.6, p. 41442(1 of 7), Feb. 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.41442>>. Acesso em: 22, abr. 2018.
- BAKER, A. -M. M.; MEAD, J. Thermoplastics. In: HARPER, Charles A. **Modern Plastics Handbook**. The United States of America: McGraw-Hill, 2000. p. 10-101.

BARZIN, J.; AZIZI, H.; MORSHEDIAN, J. Preparation of Silane-Grafted and Moisture Crosslinked Low Density Polyethylene. Part II: Electrical, Thermal and Mechanical Properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 46, n. 3, p. 305-310, 2007. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602550601155815>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BERNSTEIN, B. S. Insulating Materials for Cables. In: THUE, W. A. **Electrical Power Cable Engineering**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 64-90.

BERNSTEIN, B. S.; THUE, W. A. Historical Perspective of Electrical Cables. In: THUE, W. A. **Electrical Power Cable Engineering**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 11-21.

BHATTACHARYA, A.; RAY, P. Introduction. In: BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer Grafting and Crosslinking**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. cap. 1, p. 1-5.

BOSS, A. Recycling of electrical cables: With focus on mechanical recycling of polymers. **Swerea IVF-Report Public**, 21813. Jan., 2014. Disponível em: <<http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/06/recycling-of-electrical-cables-with-focus-on-mechanical-recycling-of-polymers.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BOSS, A.; HAGSTRÖM, B. Recycling of XLPE cable insulations. In: NORDIC INSULATION SYMPOSIUM, 2009, Gothenburg. **Proceedings...** Gothenburg: Chalmers University, 2009. Disponível em: <<http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/04/recycling-of-xlpe-cable-insulations-2.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos **Disponível em:** <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

BREBU, M. et al. Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 2, p. 209-221, Fev. 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391099001147>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BRYDSON, J. A. **Plastic materials**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANHUI, L.; XINXING, Z.; MEI, L. Mechanochemical recycling and processing of waste crosslinked polymers: waste tire rubber and waste xlpe from cable scraps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FEEDSTOCK RECYCLING OF PLASTICS (ISFR), 5., 2009, Chengdu. **Proceedings...** Chengdu: Springer, 2009. p. 148-155. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/4b30/eeae0c7cb036445d11677cb4d4eab9268929.pdf>>. Acesso em: 22, abr. 2018.

COLLIN, G.; Alm, J. **Cable Waste Recovery in Sweden, Germany and Poland: an Economic and Environmental Study**. 2013. 45 f. University of Linköping Department of Environmental Technology and Management, Sweden, 2013. Disponível em: < <http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/04/cable-waste-recovery-in-sweden-germany-and-poland-an-economic-and-environmental-study.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

COSTA, H. M. da. et al. Otimização de propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP)/borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)/pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 27-33, 2012. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/files/v22n1/v22n1a05.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CUCCHIARA, M. G.; BONSE, B. C. **Propriedades de PEAD contendo XLPE proveniente de revestimento de fios e cabos elétricos**. 2015. 40 f. Iniciação Científica (Engenharia de Materiais) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

DEBLIECK, R. A. C. et al. Failure mechanisms in polyolefines: the role of crazing, shear yielding and the entanglement network. **Polymer**. v. 52, n. 14, p. 2979 – 2990, June 2011. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111002631>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

FONSECA, L. F. V.; BONSE, B. C. **Incorporação de polietileno reticulado (XLPE) provenientes de revestimentos de fios e cabos elétricos em matriz de polietileno de baixa densidade**. 2015. 26 f. Iniciação Científica (Engenharia de Materiais) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

FREITAS, R. S. **Efeito do teor e do tamanho de partícula do polietileno reticulado (XLPE) nas propriedades de engenharia de polietileno de alta densidade (HDPE)**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2017. Disponível em: < <http://sofia.fei.edu.br:8080/pergamumweb/vinculos/00002d/00002dec.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

GOUTTEFARDE, R.-M. **Mechanical recycling of XLPE from cable production waste**. 2009. 96 f. Master thesis (Department of Materials and Manufacturing Technology) - Chalmers University of Technology, Göteborg, 2009. Disponível em: < <http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/04/mechanical-recycling-of-xlpe-from-cable-production-waste.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

GRASSI, V.G.; FOTE, M.M. C.; PIZZOL, M.F, Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 3, p. 158-168, 2001. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v11n3/7001.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.

GREEN, C. D. Thermoplastic Cable Insulation Comprising a Blend of Isotactic Polypropylene and a Propylene-ethylene Copolymer. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 22, n. 2, p. 639-648, Apr. 2015. Disponível em: < <https://ieeexplore.ieee.org/document/7076758/>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

HAGE, E.; PESSAN, L. A. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos: blendas poliméricas módulo 7. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2003. Apostila.

HOSIER, I. L.; VAUGHAN, A. S.; SWINGLER S. G. An investigation of the potential of polypropylene and its blends for use in recyclable high voltage cable insulation systems. **Journal of Materials Science**. v. 46, n. 11, p. 4058–4070, June 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-011-5335-9>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

INTERNACIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS. **Synthetic Rubber Summaries**: EPDM. 2012. Disponível em: <<https://iisrp.com/wp-content/uploads/10EPDM16Aug2012.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

KATTAS, L. et al. Plastics Additives. In: HARPER, Charles A. **Modern plastics handbook**. The United States of America: McGraw-Hill, 2000. p. 242-310.

KELY, L. J.; LANDINGER, C. C. Shielding of Power Cables. In: THUE, W. A. **Electrical power cable engineering**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 105-110.

KIRCHER, K. **Chemical Reactions in Plastics Processing**. Munique: Hanser, 1987.

MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene**: The definitive user's guide and databook. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resíduos Sólidos**. 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/residuos-solidos>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

MORSHEDIAN, J.; HOSEINPOUR, P. M. Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review. **Iranian Polymer Journal**. v. 18, n. 2, p. 103-128, Feb. 2009. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/228349540\\_Polyethylene\\_Cross-linking\\_by\\_Two-step\\_Silane\\_Method\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/228349540_Polyethylene_Cross-linking_by_Two-step_Silane_Method_A_Review)>. Acesso em: 21 abr. 2018.

PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene**: Structures, properties and applications. New York: Marcel Dekker, 2000.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artliber, 2004.

PLUMMER, C. J. G.; GOLDBERG, A.; GHANEM, A. Micromechanisms of slow crack growth in polyethylene under constant tensile loading. **Polymer**. v. 42, n. 23, p. 9551 – 9564, Nov. 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101004761>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

QUDAIH, R.; JANAJREH, I.; VUKUSIC, S. E. Recycling of cross-linked polyethylene cable waste via particulate infusion. In: GLOBAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE MANUFACTURING, 8., 2010, Abu Dhabi. **Advances in Sustainable Manufacturing: Proceedings...** Heidelberg: Springer, 2011. p 233-239. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-20183-7\\_34](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-20183-7_34)>. Acesso em: 20 abr. 2018.

RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELLO, M. S.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.

RASMUSSEN, E.; BOSS, A. PlastSep: A new technology for sorting and recycling of cable polymers. In: NORDIC INSULATION SYMPOSIUM, 21., 2009, Gothenburg. **Proceedings...** Gothenburg: Chalmers University, 2009. Disponível em: <<http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/04/recycling-of-xlpe-cable-insulations.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SACI, H. et al. Reversible crosslinked low density polyethylenes: structure and thermal properties. **Journal Polymer Research**. v. 23, p. 68 (1-9), Apr. 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-016-0965-x>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

SEKIGUCHI, Y. et al. Development of recycling technology of XLPE. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWER INSULATED CABLES - JICABLE, 7., 2007, Versailles. **Proceedings...** Disponível em: <[http://www.jicable.org/2007/Actes/Session\\_C51/JIC07\\_C516.pdf](http://www.jicable.org/2007/Actes/Session_C51/JIC07_C516.pdf)>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SEN, A. In Cable Technology. In: BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer grafting and crosslinking**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. cap. 9, p. 211-231.

SIMPSON, R. B. Rubbers. In: \_\_\_\_\_. **Rubber Basics**. 1. ed. Shawbury, UK: Rapra Technology Ltd, 2002. section. 3, p. 75-115.

SIRISINHA, K.; CHUAYTHONG, P. Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 14, p. 5182-5189, July 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-014-8226-z>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SURESH, S. S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **Composition Analysis and Characterization of Waste Polyvinyl chloride (pvc) Recovered From Data Cables**. Elsevier, v. 60, p. 100-111, Feb. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16304962>>. Acesso em: 22, abr. 2018.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S. T.; KALE, D. D. Crosslinked polyethylene. **Indian Journal of Chemical Technology**. v.11, p. 853-864, Nov. 2004. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/3e84/e3cadc0159efc5c6330469e4ccfd79dc3b17.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

THOMAS, C. et al. In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing. **Polymer**. v. 48, n. 20, p. 6041-6048, Sep. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107007525>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

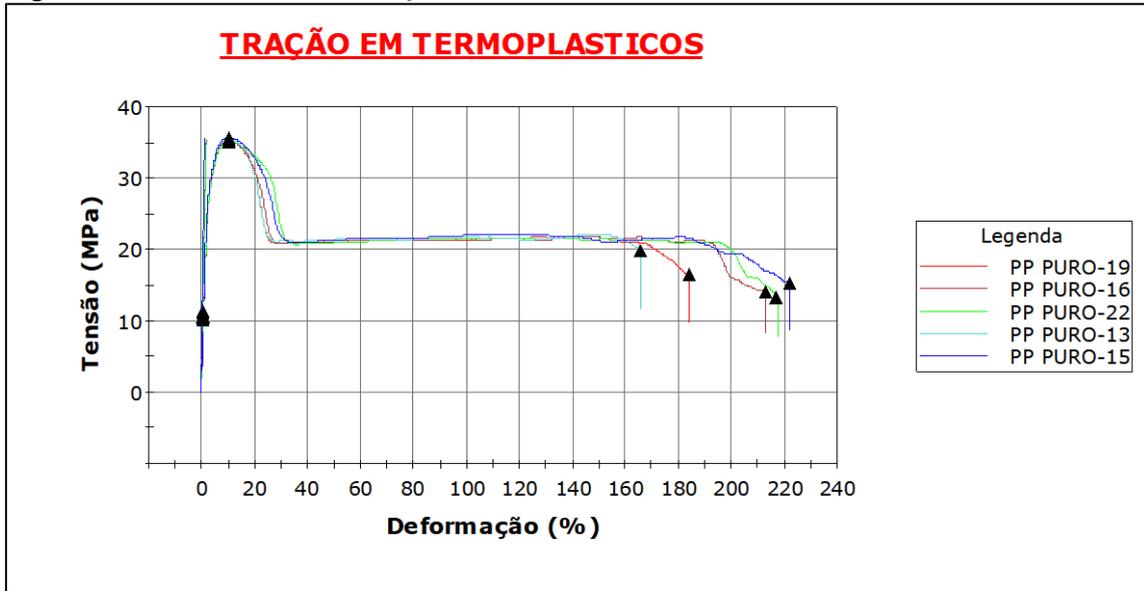
TOKUDA, S.; HORIKAWA, S.; NEGISHI K. Thermoplasticizing Technology for the Recycling of Crosslinked Polyethylene. **Furukawa Review**. n. 23, p. 88-93 Apr. 2003. Disponível em: <[http://www.furukawa.co.jp/review/fr023/fr23\\_17.pdf](http://www.furukawa.co.jp/review/fr023/fr23_17.pdf)>. Acesso em: 21 abr. 2018.

YOSHINO, K. et al. Property of syndiotactic polypropylene and its application to insulation of electric power cable: property, manufacturing and characteristics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, 7., 2003, Nagoya. **Proceedings...** Nagoya: IEEE, 2003. p. 175-178. Disponível em: < <https://ieeexplore.ieee.org/document/1218381/>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

ZHOU, Y. et al. Evaluation of Polypropylene/Polyolefin Elastomer Blends for Potential Recyclable HVDC Cable Insulation Applications. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 22, n. 2, p. 673-681, Apr. 2015. Disponível em: < <https://ieeexplore.ieee.org/document/7076762/>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

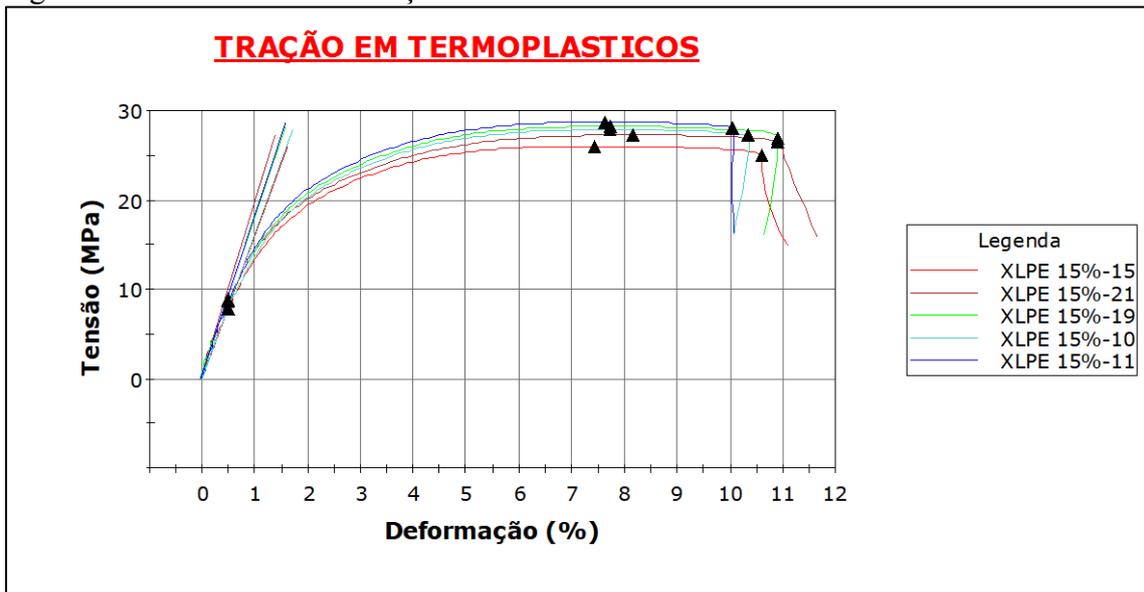
**APÊNDICE A – CURVAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO**

Figura 48 - Curva ensaio de tração PP PURO XD



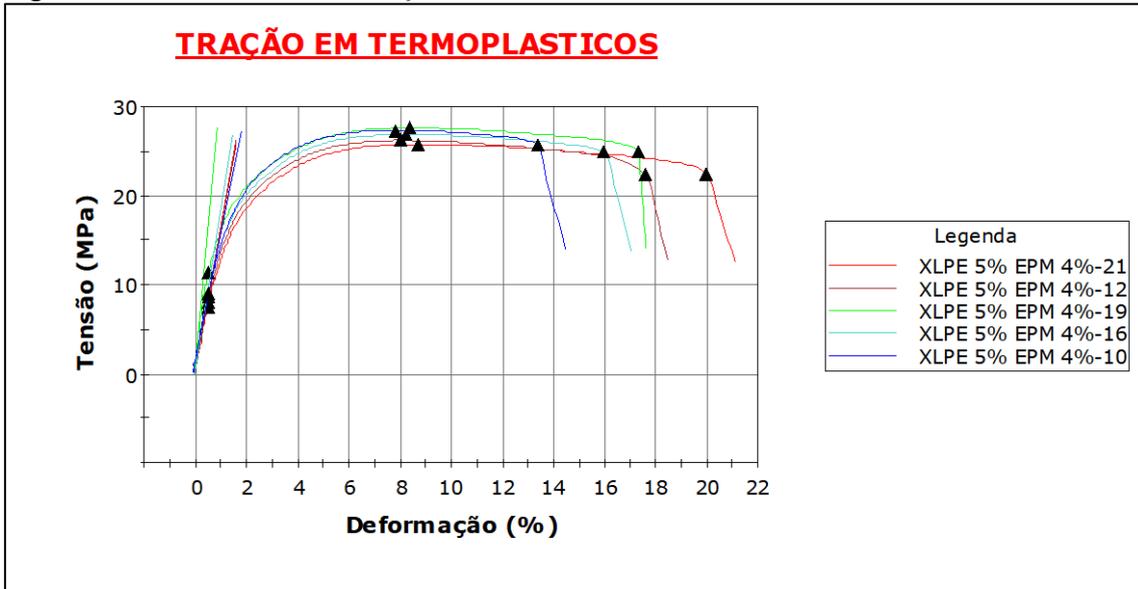
Fonte: Autora

Figura 49 - Curva ensaio de tração XLPE 15 XD



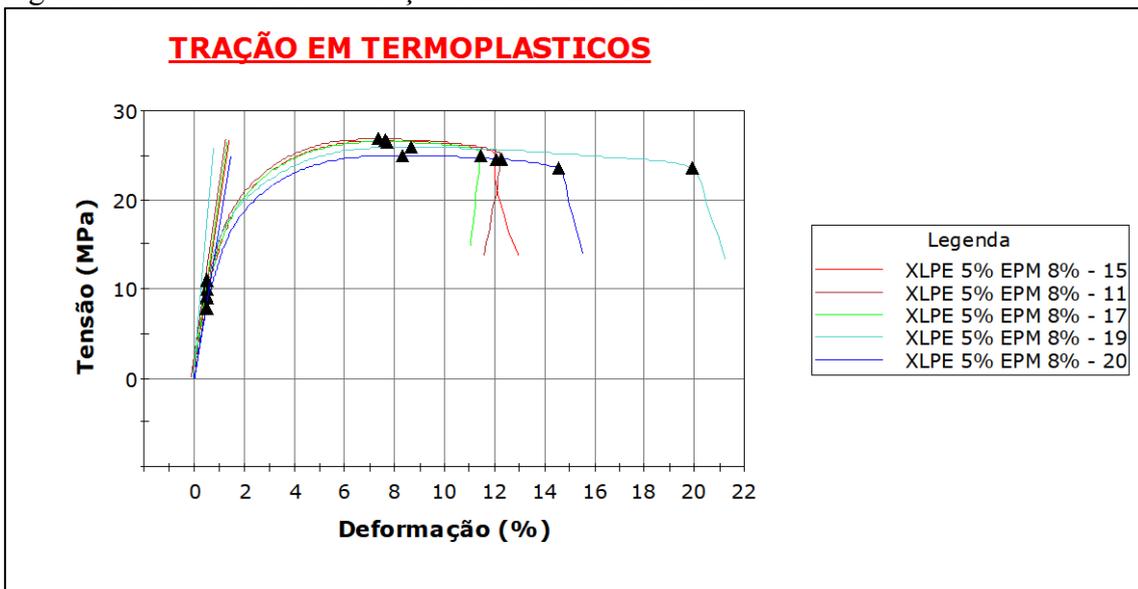
Fonte: Autora

Figura 50 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 4 XD



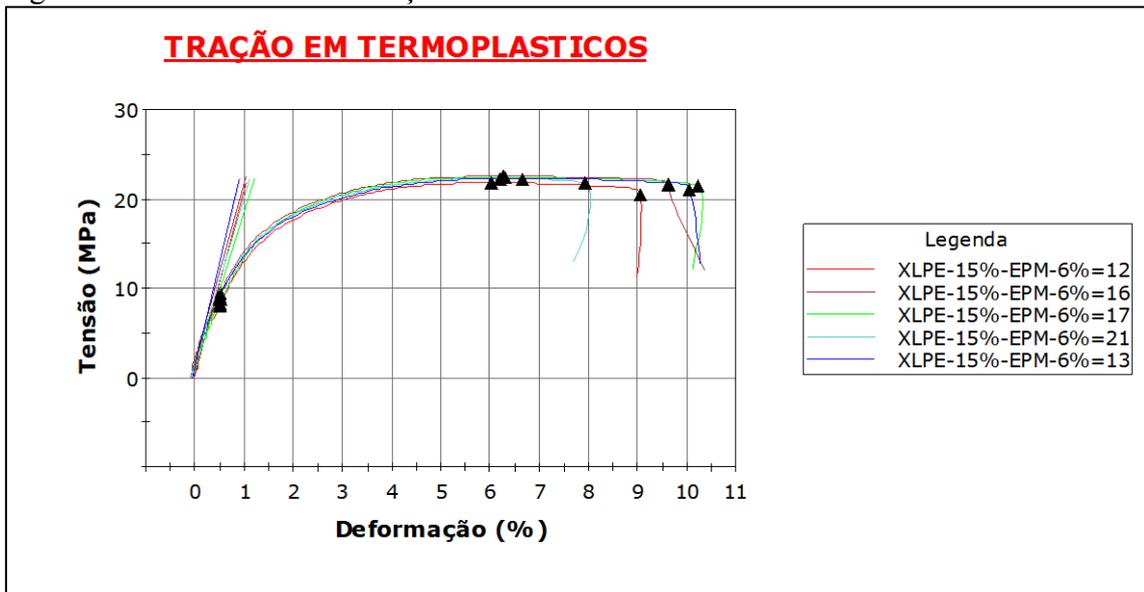
Fonte: Autora

Figura 51 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 8 XD



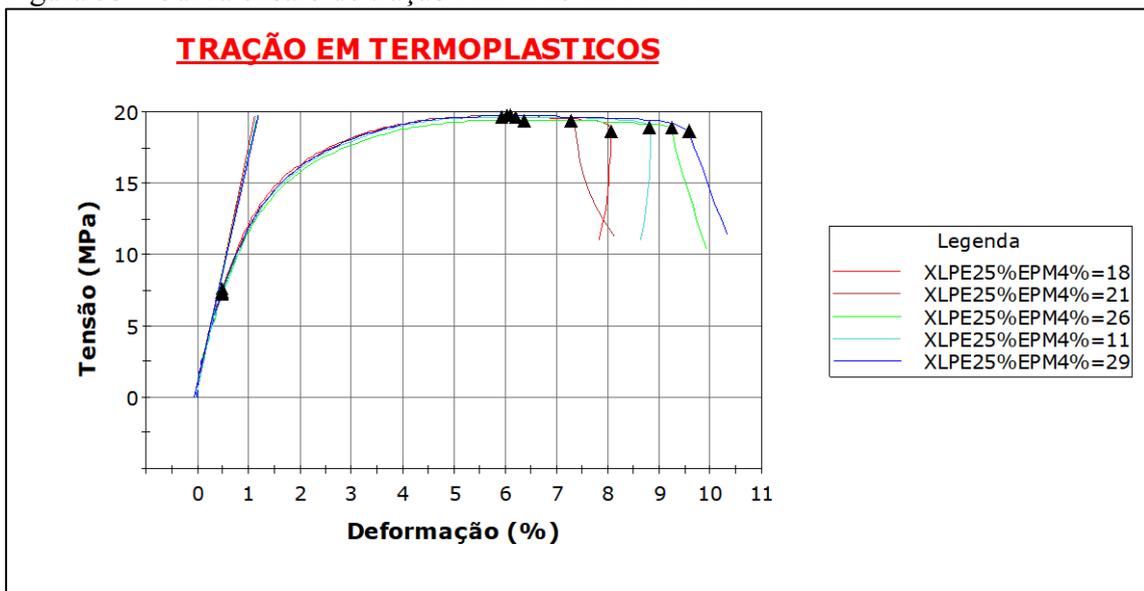
Fonte: Autora

Figura 52 - Curva ensaio de tração XLPE 15 EPM 6 XD



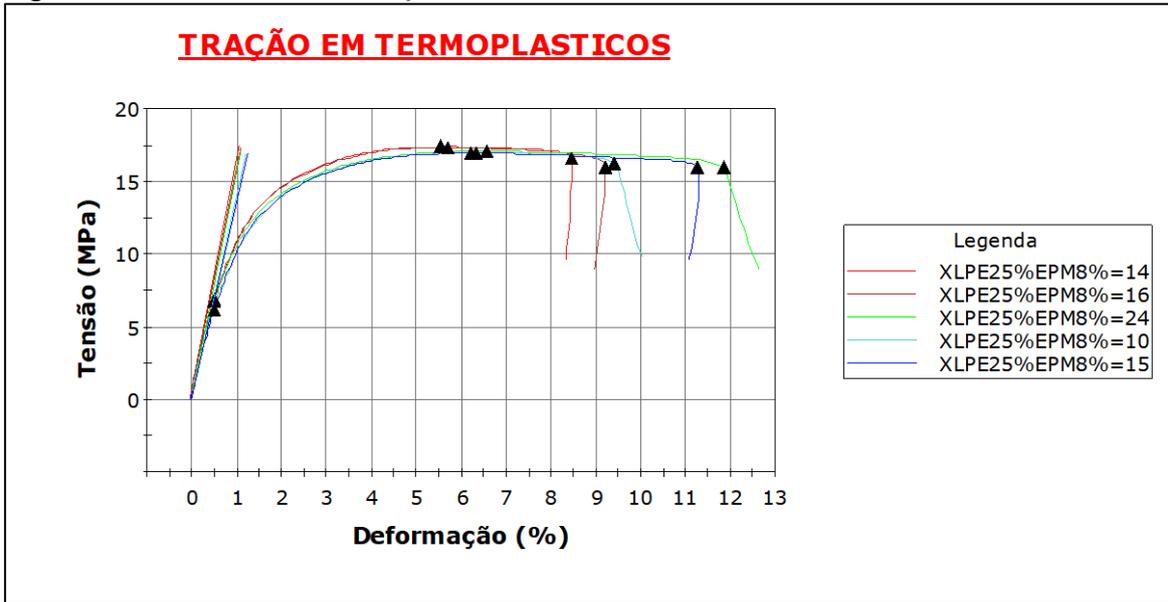
Fonte: Autora

Figura 53 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 4 XD



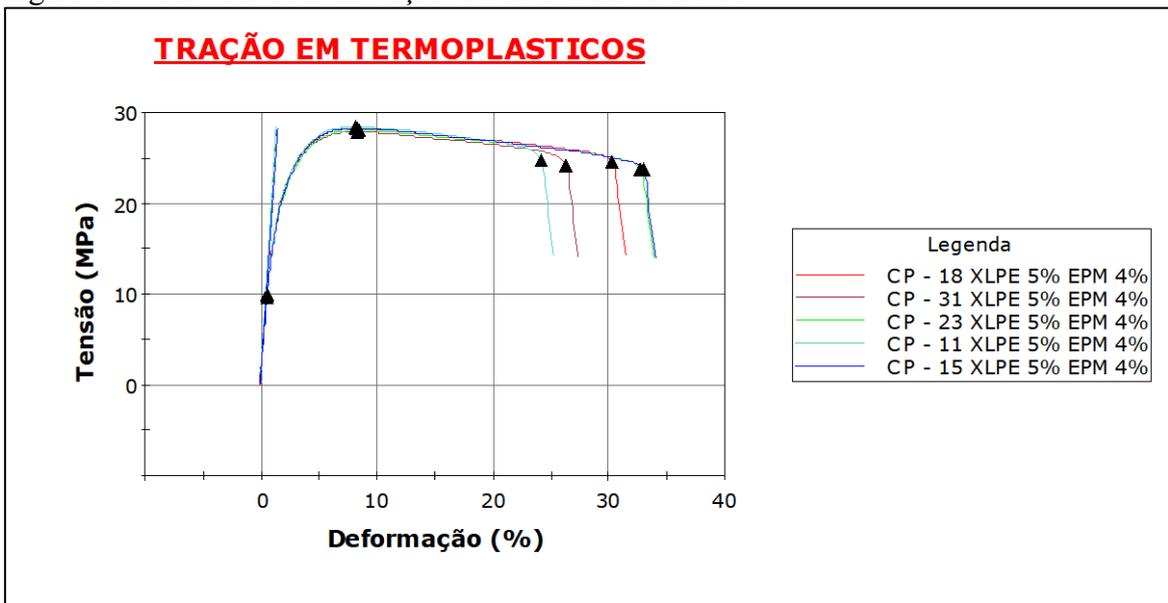
Fonte: Autora

Figura 54 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 8 XD



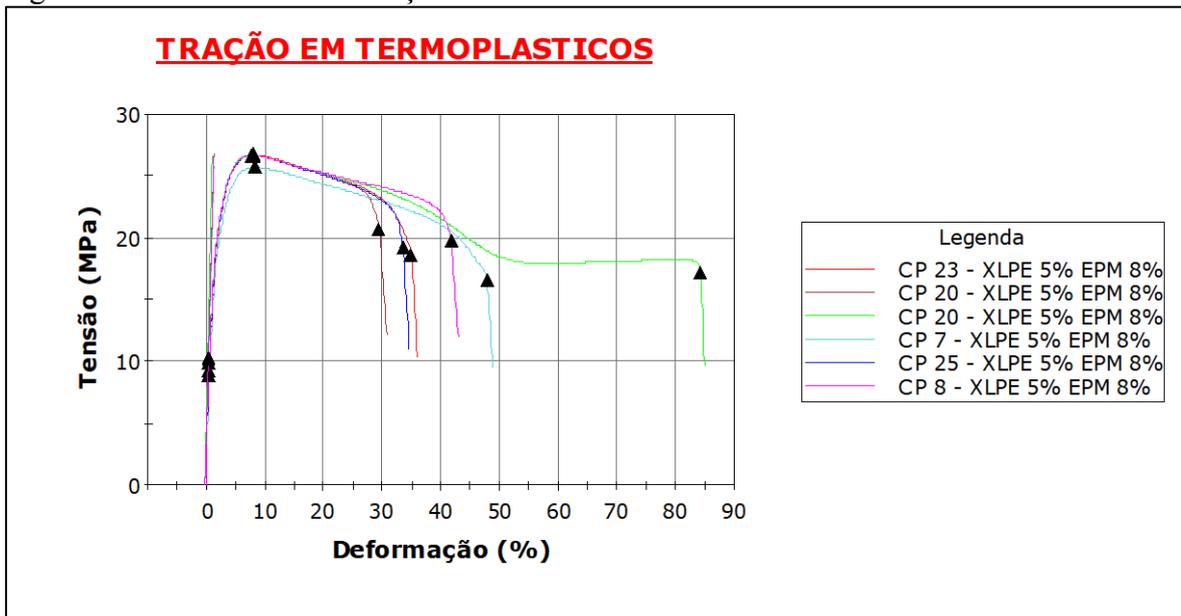
Fonte: Autora

Figura 55 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 4 MBX



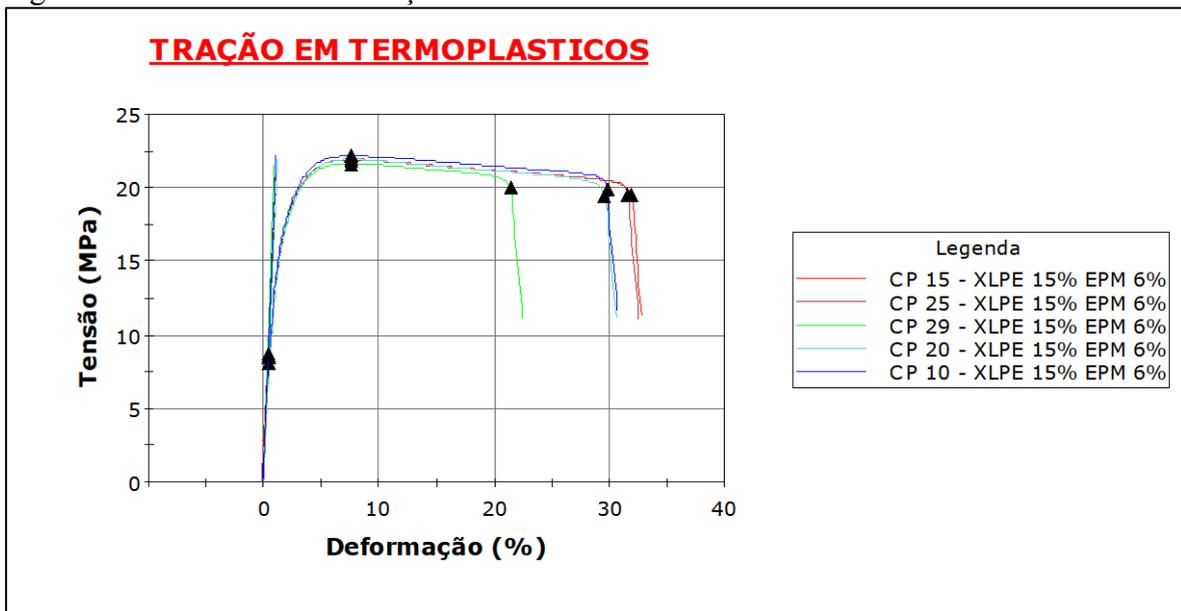
Fonte: Autora

Figura 56 - Curva ensaio de tração XLPE 5 EPM 8 MBX



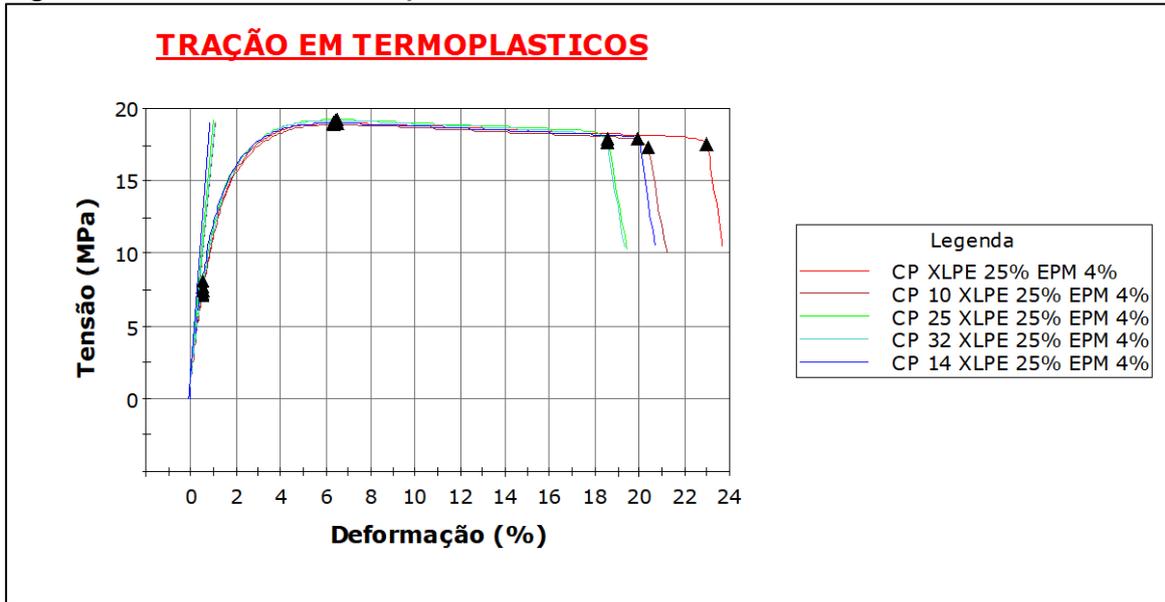
Fonte: Autora

Figura 57 - Curva ensaio de tração XLPE 15 EPM 6 MBX



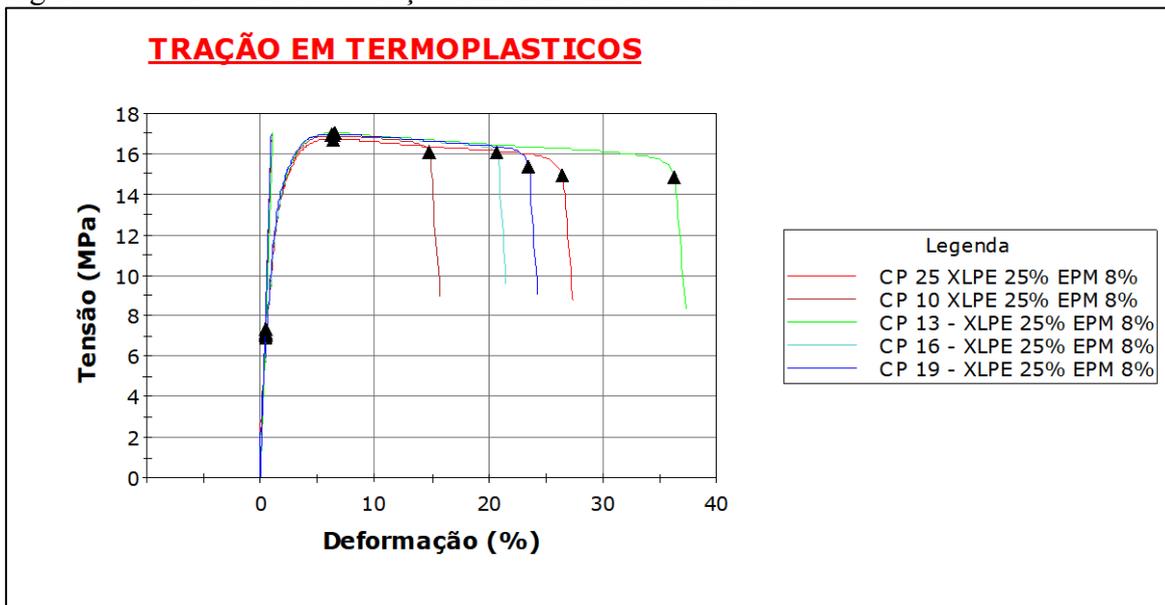
Fonte: Autora

Figura 58 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 4 MBX



Fonte: Autora

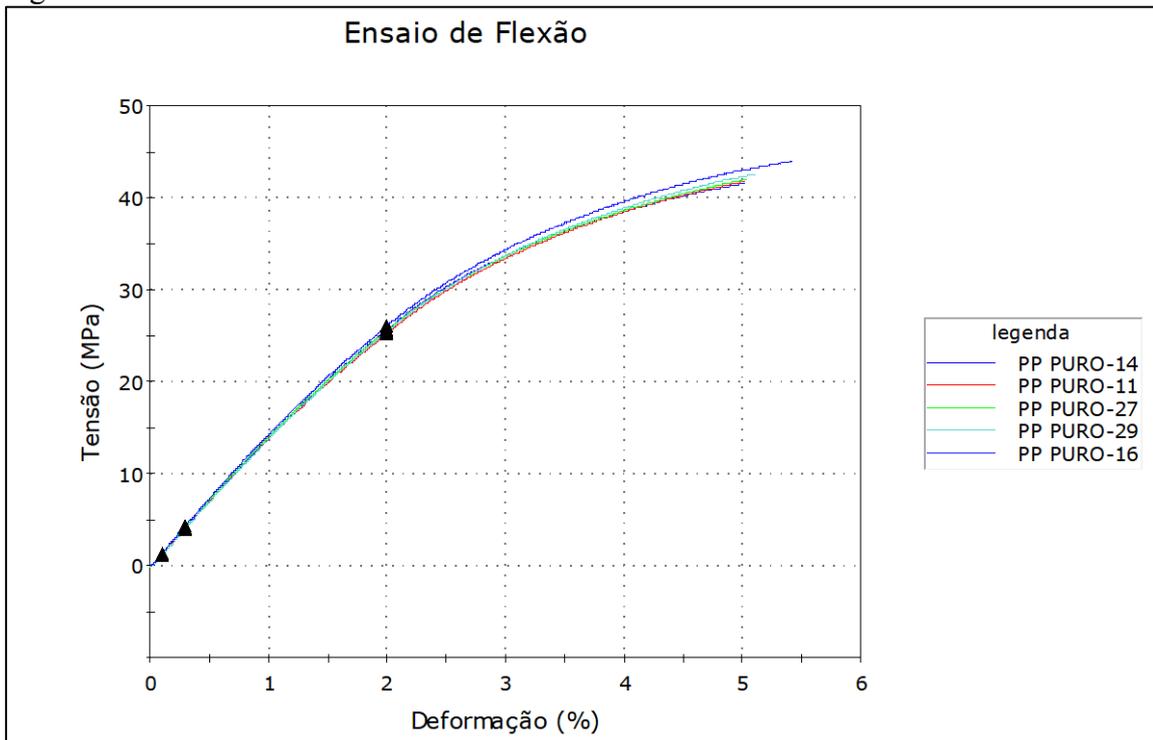
Figura 59 - Curva ensaio de tração XLPE 25 EPM 8 MBX



Fonte: Autora

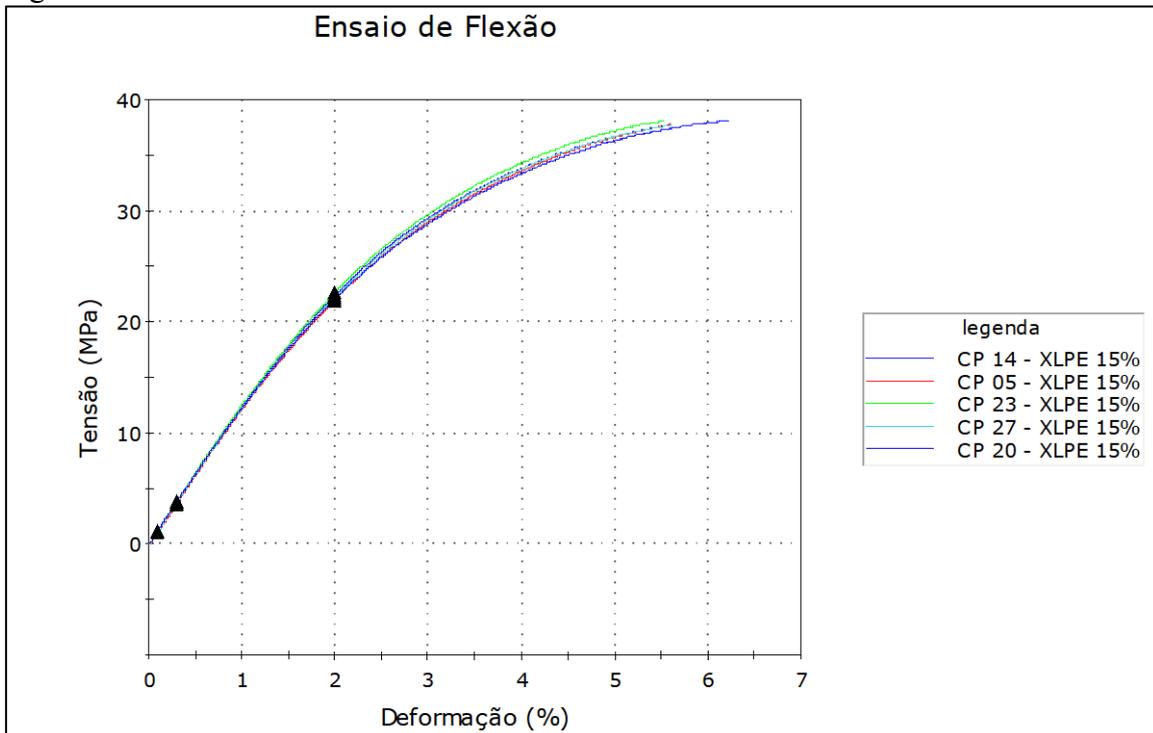
**APÊNDICE B – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO**

Figura 60 - Curva ensaio de flexão PP PURO XD



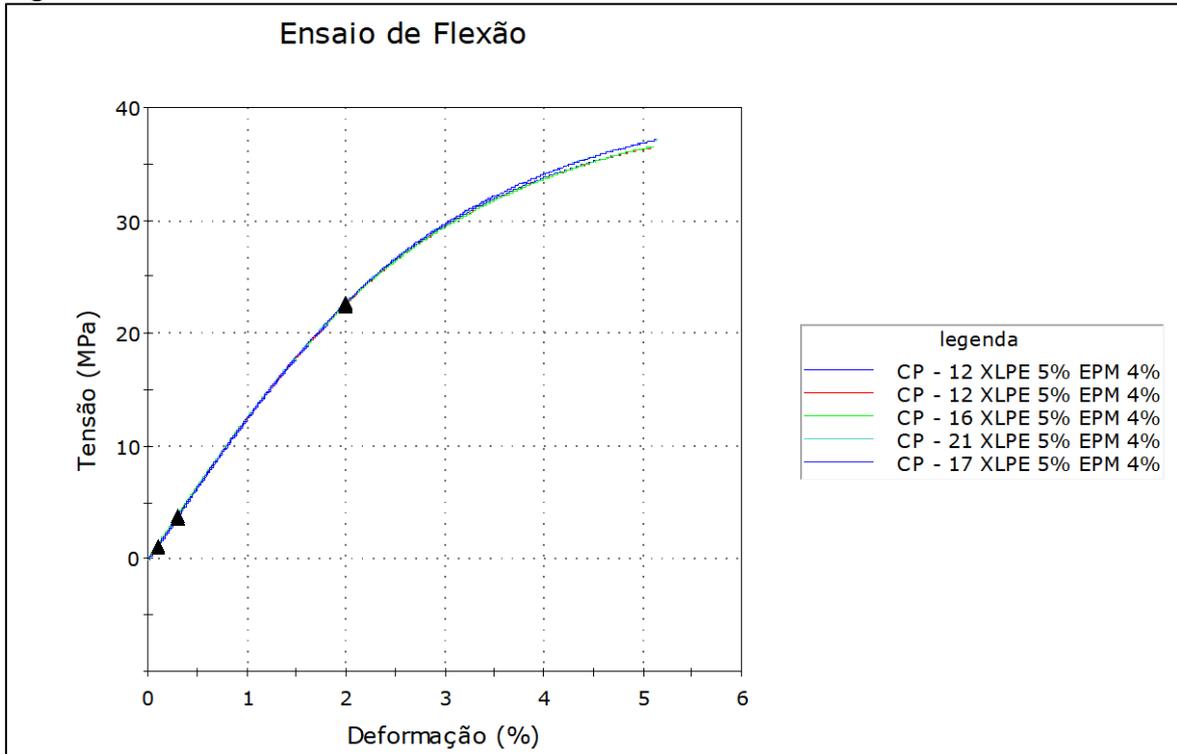
Fonte: Autora

Figura 61 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 XD



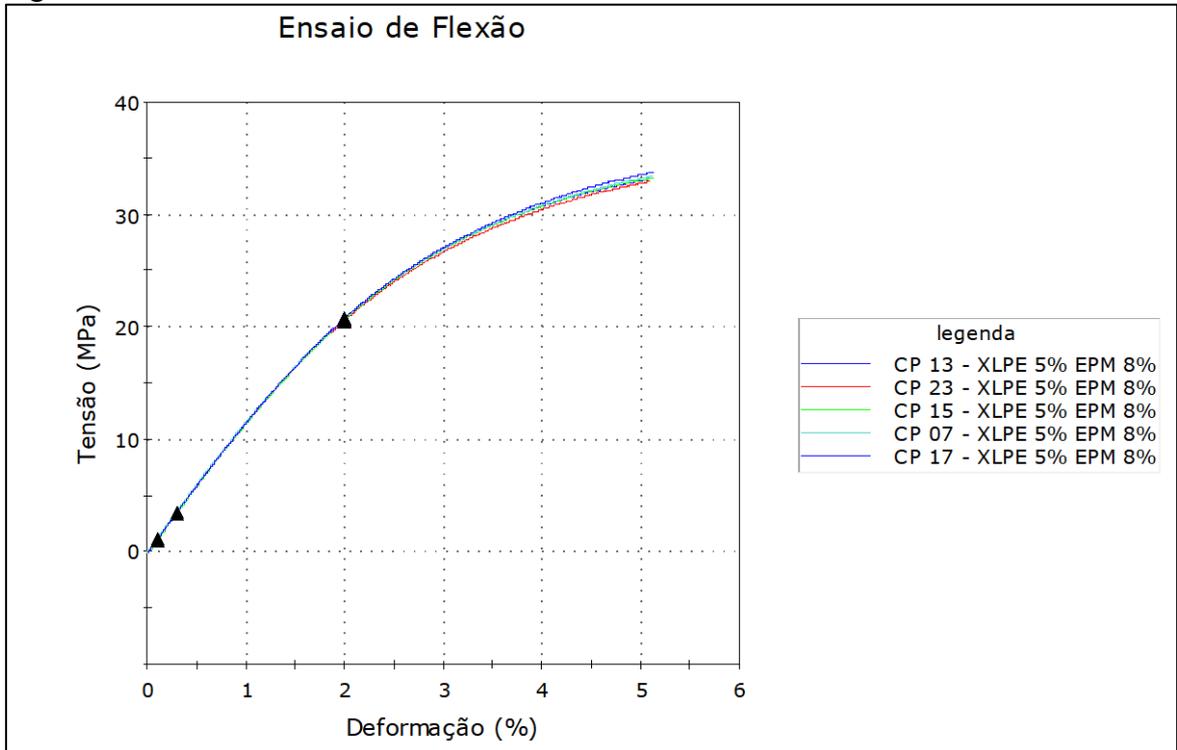
Fonte: Autora

Figura 62 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 4 XD



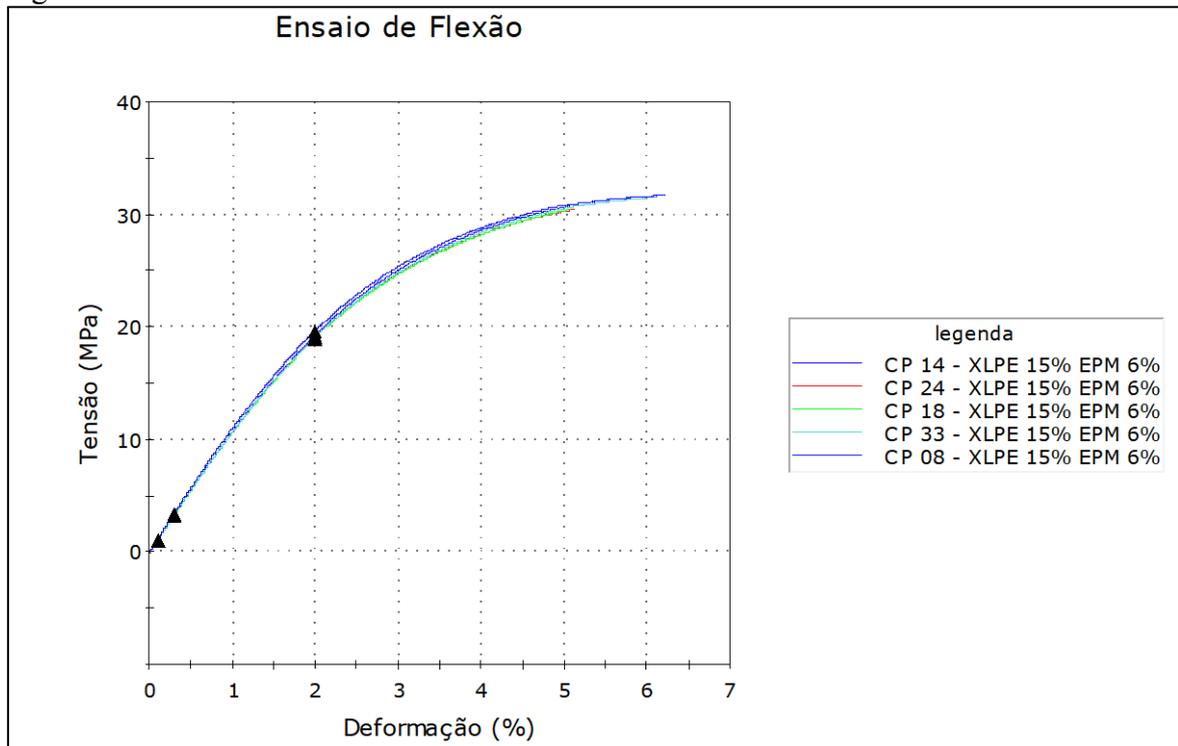
Fonte: Autora

Figura 63 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 8 XD



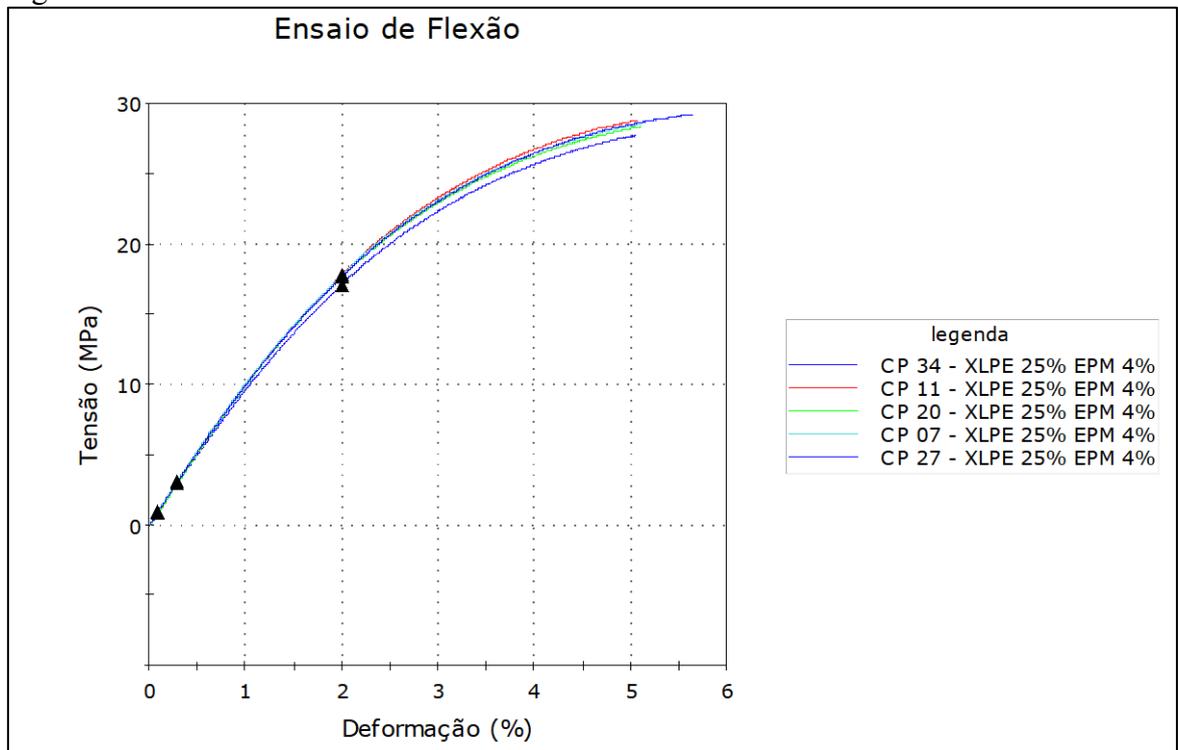
Fonte: Autora

Figura 64 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 EPM 6 XD



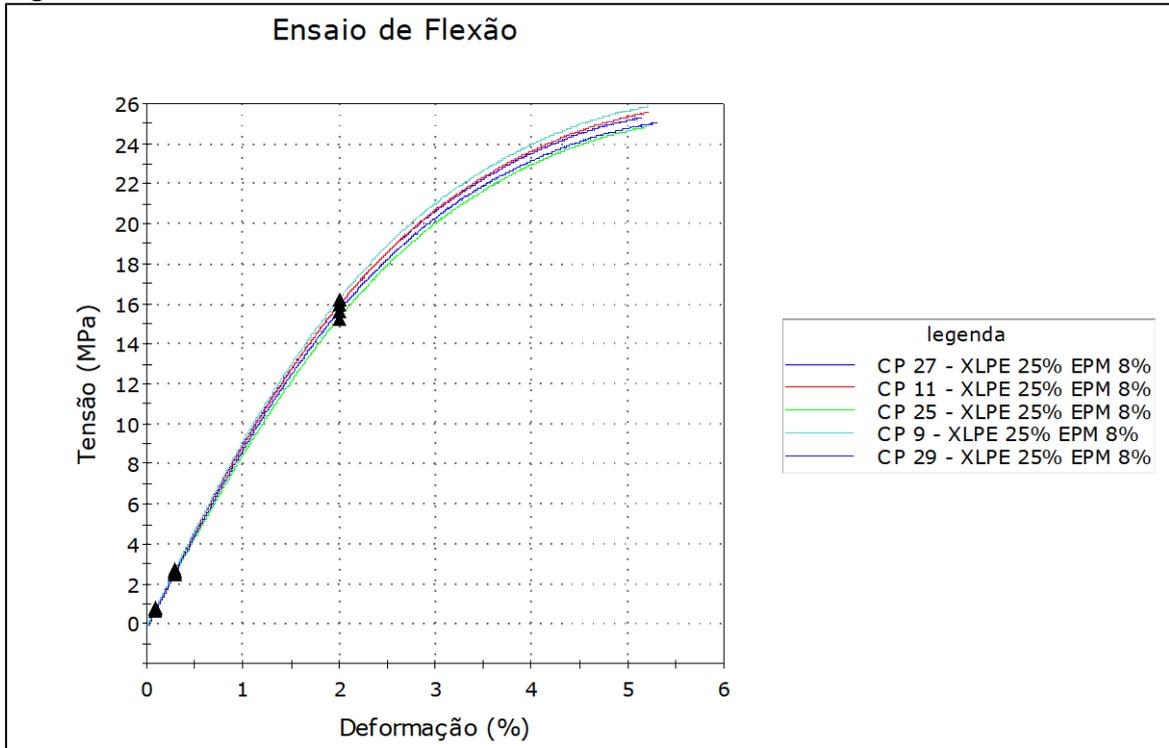
Fonte: Autora

Figura 65 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 4 XD



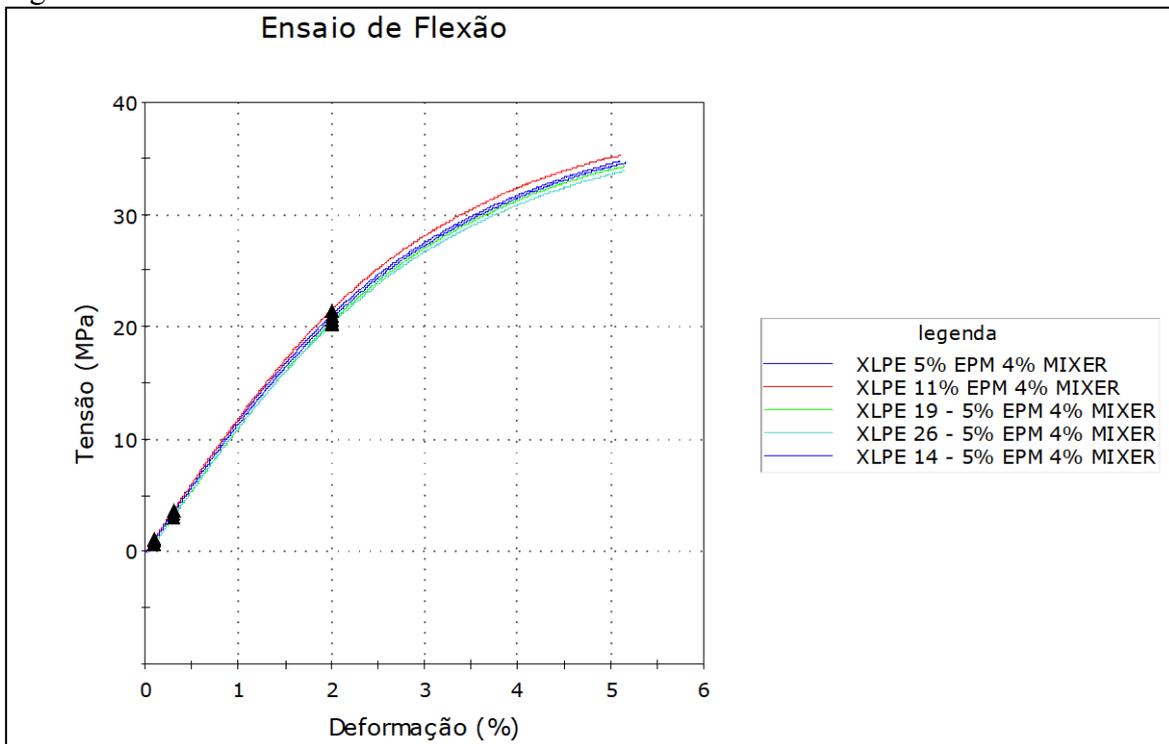
Fonte: Autora

Figura 66 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 8 XD



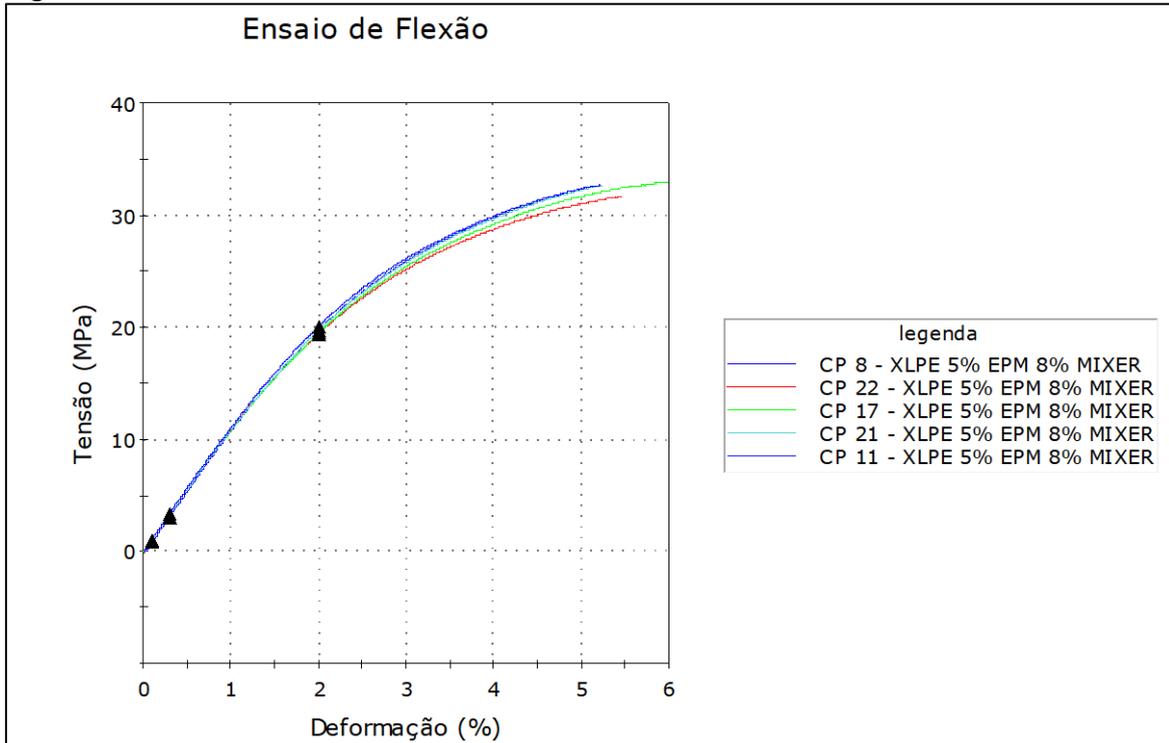
Fonte: Autora

Figura 67 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 4 MBX



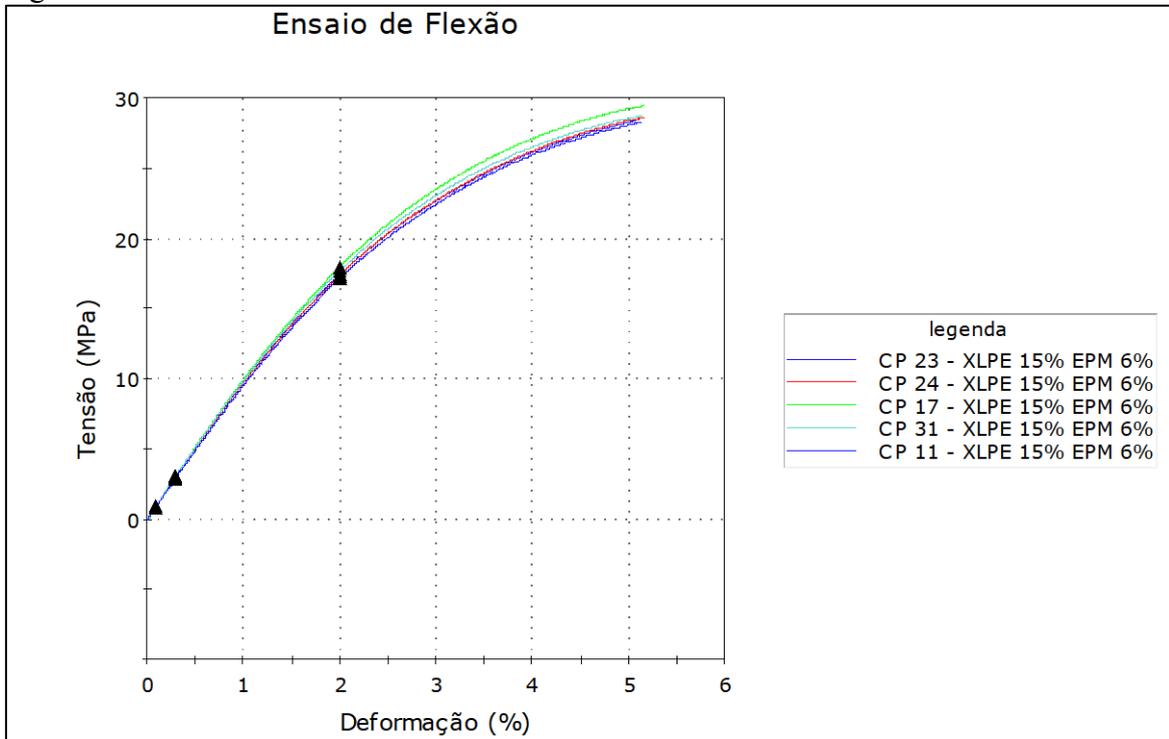
Fonte: Autora

Figura 68 - Curva ensaio de flexão XLPE 5 EPM 8 MBX



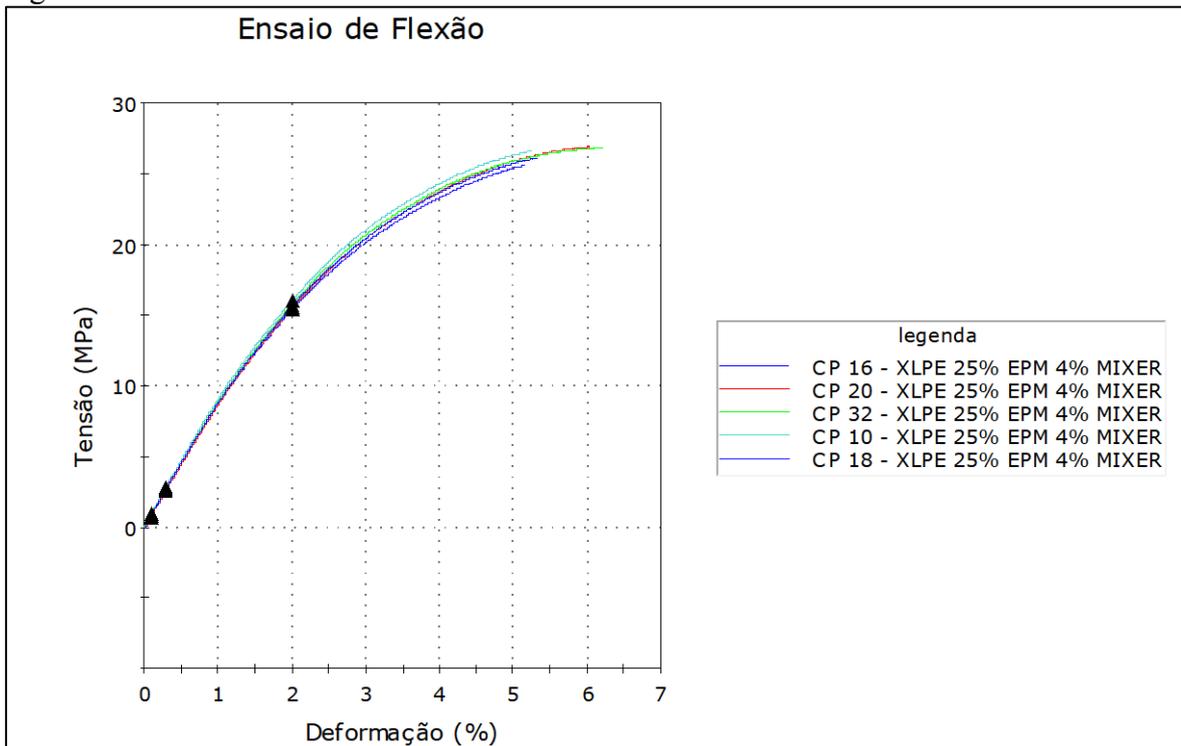
Fonte: Autora

Figura 69 - Curva ensaio de flexão XLPE 15 EPM 6 MBX



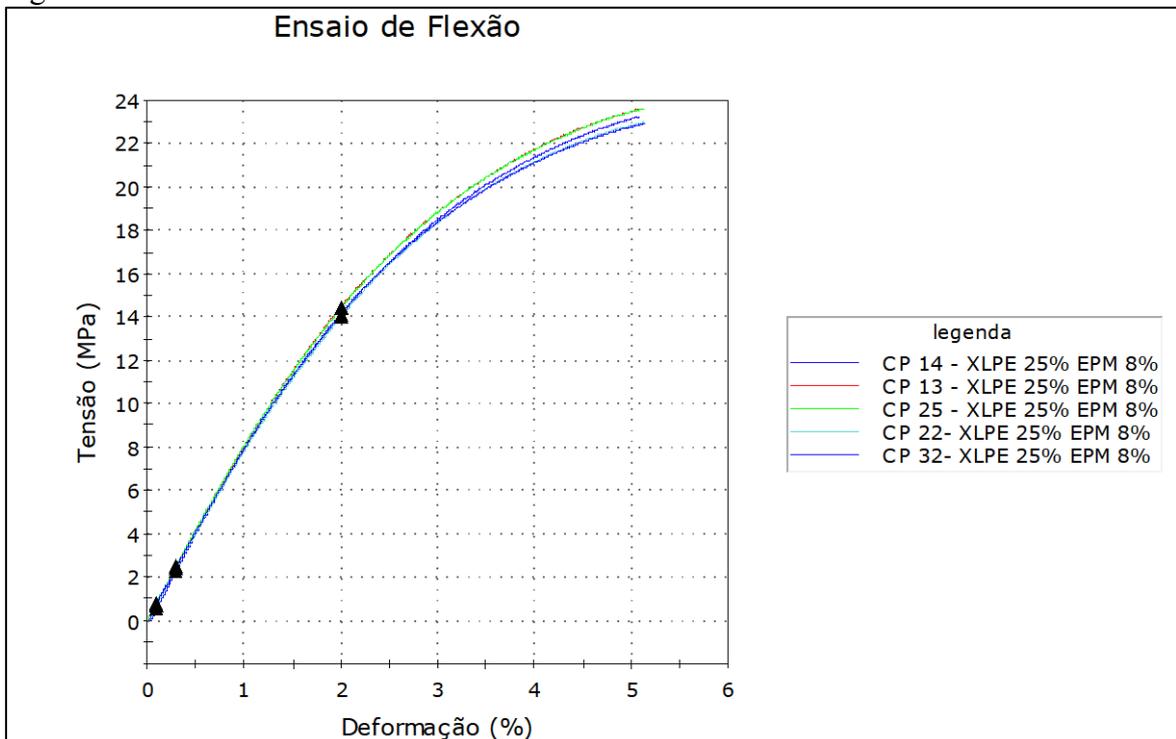
Fonte: Autora

Figura 70 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 4 MBX



Fonte: Autora

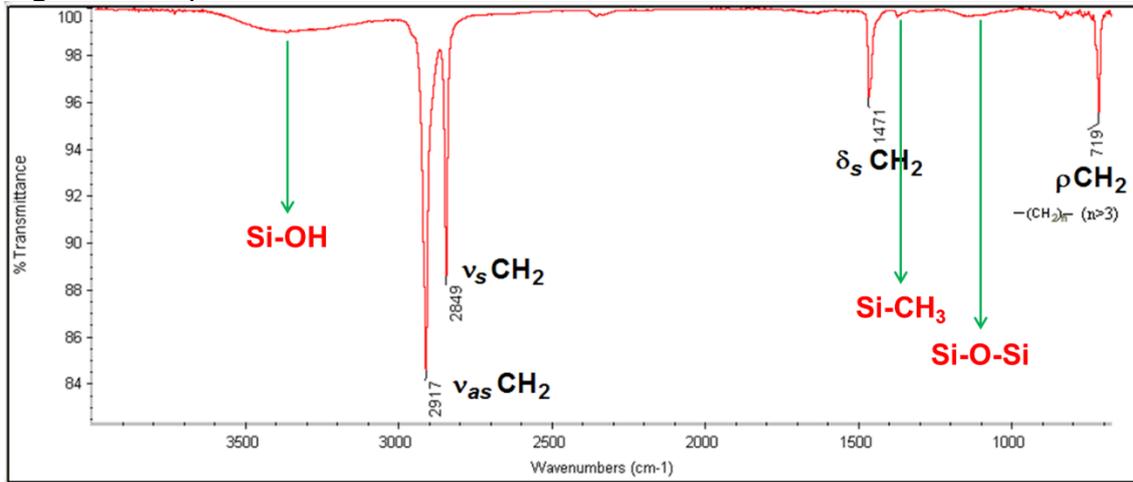
Figura 71 - Curva ensaio de flexão XLPE 25 EPM 8 MBX



Fonte: Autora

**APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR**

Figura 72 - Espectro FTIR - ATR do resíduo de XLPE



Fonte: Autora