

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA ACADEMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTINA PERUCHI DÁRIO

OBTENÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO A PARTIR DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS E AREIA DE FUNDIÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann
Coorientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

CRICIÚMA
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D218o Dário, Cristina Peruchi.

Obtenção de material compósito a partir de resíduos plásticos e areia de fundição / Cristina Peruchi Dário. - 2020.

99 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Matheus Vinicius Gregory Zimmermann.

Coorientação: Elídio Angioletto.

1. Materiais compósitos. 2. Filmes poliméricos. 3. Areia de fundição. 4. Compósitos poliméricos. 5. Plásticos - Embalagens - I.
Título.

CDD 23. ed. 620.118

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Cristina Peruchi Dário

Obtenção de material compósito a partir de resíduos plásticos e areia de fundição.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

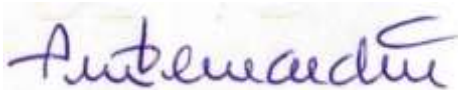
Criciúma, SC, 04 de setembro de 2020.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Junca

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. André Luís Catto

Universidade do Vale do Taquá

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e pela oportunidade de concretizar mais um sonho.

Aos meus pais, Dionysio Dário e Maria Eli Peruchi, pelo apoio, incentivo e pela presença ao longo desta caminhada, sempre participando e contribuindo para o meu sucesso.

Ao meu companheiro Luan Ramos Pereira pelo companheirismo, incentivo e paciência, me ajudando a manter a calma ao longo do trabalho.

Aos professores e amigos que contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Em especial, a meu orientador Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann, pela dedicação, apoio, confiança e por compartilhar seu conhecimento com muita calma e paciência ao longo da orientação. A meu coorientador Prof. Dr. Elidio Angioletto que me acompanhou ao longo da graduação em projetos de pesquisa e agora durante o mestrado e que não mediu esforços para me ajudar na execução dos ensaios e no auxílio das análises.

As amigas Ana Carolina Feltrin, Keli Vanessa Salvador Damin pela contribuição, dicas e suporte ao longo do trabalho e ao Fernando Bongioio Dagostim, representando a empresa WEG, pelo suporte prestado, esclarecimento e por disponibilizar o resíduo de areia de fundição utilizado no estudo.

A empresa Incoplast por disponibilizar os resíduos plásticos utilizados no estudo, pelo apoio, flexibilidade no horário e aporte financeiro nos ensaios, a toda a equipe da Engenharia de Produto, em especial ao meu amigo e gestor Alex Piva pela contribuição para realização deste trabalho, oportunidade de conhecimento e auxílio ao longo do mesmo.

A Braskem, em especial aos amigos Engenheiros Adilson Recchia e Carlos Faria pelo auxílio interno e realização dos ensaios.

A Vivian, secretária PPGCEM pela prestatividade sempre que necessário.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa e a UNESC por disponibilizar toda a estrutura para a realização do projeto.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui e fizeram parte da minha vida diretamente ou indiretamente.

“Se você não sabe onde quer ir,
qualquer caminho serve”.

(Lewis Carroll)

RESUMO

Compósitos são materiais multifásicos que apresentam características dos materiais que os constituem. Neste sentido, o uso de resíduos para produção de novos materiais na forma de compósitos é uma prática que tem ganhado destaque nos últimos anos pela possibilidade de reutilização destes materiais, que de forma individual possuem baixo valor agregado. Os resíduos de filmes poliméricos laminados são compostos por diferentes camadas de materiais termoplásticos que após o processo de laminação, são de difícil reciclabilidade. Já a areia descartada do processo de fundição (ADF) de metais é um resíduo gerado em grande quantidade e seu descarte geralmente é realizado em aterros sanitários, mediante pagamento. Neste sentido, esse trabalho tem por objetivo desenvolver compósitos com estes resíduos e a caracterização das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e ambientais destes materiais. Foram utilizados dois rejeitos de filmes termoplásticos: polietileno laminado com polietileno (PE//PE) e polietileno laminado com tereftalato de polietileno metalizado laminado com tereftalato de polietileno (PE//PET Met//PET), sendo estes reforçados com areia descartada de fundição com teores de 30%, 50% e 70% em massa. Os filmes laminados foram processados em extrusora planetária múltipla rosca para serem transformados em *pellets* e posteriormente transformados em compósitos utilizando um misturador tipo Alawi (Banbury) e termoprensagem. A ADF foi caracterizada por difração de Raio X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os resíduos poliméricos foram caracterizados via reologia capilar. Também foi realizada caracterização térmica, física, química, morfológica, mecânica e ecotoxicidade dos compósitos e polímeros sem carga. A densidade dos compósitos e teor de vazios aumentaram com a inclusão de ADF. As análises térmicas evidenciaram que a adição dos reforços não altera as temperaturas de transição dos materiais, porém aumenta o grau de cristalização, módulo de armazenamento e de perda para todos os compósitos analisados. Pela análise morfológica, a superfície fraturada mostrou que existe adesão intermediária entre as fases presentes e arrancamento da carga. As propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto foram prejudicadas com os teores de ADF utilizados, contudo foi observado um aumento na rigidez com o aumento do teor de ADF. As análises de ecotoxicidade demonstraram que a presença em maior percentual de ADF inibe o crescimento das raízes e aumenta a mortalidade das *Artemias Salinas*. A absorção de água tende a aumentar com o aumento do teor de carga nos compósitos, decorrente do aumento do teor de vazios com o

aumento do teor de ADF. O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado no PE//PET Met//PET sem carga e respectivos compósitos e, foi evidenciada degradação superficial em todas as amostras analisadas, porém as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto não foram significativamente prejudicadas.

Palavras-chave: areia descartada de fundição; filmes laminados; resíduos; compósitos.

ABSTRACT

Composites are multiphase materials that show characteristics of the materials that make them up. In this sense, the use of waste to produce new materials in the form of composites is a practice that has gained prominence in recent years due to the possibility of reusing these materials, which individually have low value. The residues of laminated polymeric films are composed of different layers of thermoplastic materials which, after the lamination process, are difficult to recycle. On the other hand, the sand discarded from the metal-casting process (WFS) is a high volume waste and is usually disposed in landfills, upon payment. Therefore, this work investigates the development of composites with these residues and the characterization of the mechanical, thermal, morphological and environmental properties of these materials. Two rejects of laminated thermoplastic films were used: PE // PE and PE // PET Met // PET, which were reinforced with discarded foundry sand in concentrations of 30%, 50% and 70% by weight. The laminated films were processed in a multiple screw thread planetary extruder to be transformed into pellets and later transformed into composites using an Alawiq (Banbury) mixer and thermopress. WFS was characterized by X-ray diffraction, thermogravimetry and scanning electron microscopy. Polymeric residues were characterized via capillary rheology. It was also carried out a thermal, morphological, mechanical and ecotoxicity characterization of unloaded composites and polymers. The density of composites and voids content increased with the inclusion of WFS. The thermal analysis showed that the addition of reinforcements does not change the transition temperatures of the materials, but increases the degree of crystallization, storage and loss module for all analyzed composites. By the morphological analysis, the fractured surface showed that there is intermediate adhesion between the present phases and the picking of the load. The mechanical properties of traction and impact resistance were impaired with the WFS, however an increase in stiffness with the increase in the WFS content were observed. The ecotoxicity analysis showed that the presence in a higher percentage of WFS inhibits the growth of the roots and increases the mortality of *Artemias Salinas*. The absorption of water tends to rise with the increase of the load content in the composites, due to the increase of the void content with the increase of the WFS content. The accelerated aging test was carried out on PE // PET Met // PET without load and respective composites, and surface degradation was evidenced in all samples analyzed, however the

mechanical properties of traction and impact resistance were not significantly impaired.

Keywords: waste foundry sand; laminated films; residues; composites.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Aplicações setoriais de plástico | 29 |
| Figura 2 - Representação de uma estrutura de filme flexível laminado: PEBDL / PET | 31 |
| Figura 3 - Campos de aplicação de materiais plásticos e tipos de polímeros predominantemente utilizados em embalagens. | 31 |
| Figura 4 - Fases constituintes de um Compósito | 33 |
| Figura 5 - Processo produtivo da área de fundição | 36 |
| Figura 6 - Filmes poliméricos laminados nas estruturas (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET | 38 |
| Figura 7 - Areia descartada de fundição..... | 39 |
| Figura 8 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho..... | 39 |
| Figura 9 - Extrusora de rotação múltipla utilizada no processamento dos filmes poliméricos | 40 |
| Figura 10 - Seção de múltiplas roscas. | 41 |
| Figura 11 – (a) Misturador e (b) prensagem dos compósitos para obtenção das (c) placas..... | 44 |
| Figura 12 – (a) Aquecimento, (b) resfriamento e (c-d) CPs dos compósitos | 45 |
| Figura 13 - Representação esquemática do teste subagudo utilizando.. | 52 |
| Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura a (a) 150x (b) 500x (c) MO da ADF..... | 54 |
| Figura 15 - DRX da areia descartada de fundição..... | 55 |
| Figura 16 - Propriedades térmicas observadas por termogravimétrico da ADF..... | 56 |
| Figura 17 - Reologia Capilar dos resíduos poliméricos de PE//PE e PE//PET Met//PET em diferentes temperaturas. | 57 |
| Figura 18 - Representação das transições de segunda ordem para polietilenos, observadas no módulo de perda..... | 60 |
| Figura 19 - Termogramas do (a)(d) módulo de armazenamento (b)(e) módulo de perda e da (c)(f) tan delta em função da temperatura do polímero sem carga e dos compósitos de PE//PE e PE//PET Met//PET | 61 |
| Figura 20 - Análise de DSC dos polímeros sem carga e respectivos compósitos..... | 63 |
| Figura 21 - TG do (a) PE//PE (b) PE//PET met//PET e DTG do (c) PE//PE (d) PE//PET met//PET seus respectivos compósitos | 65 |
| Figura 22 - (a) MEV (b) MO do polímero PE//PE sem carga e respectivos compósitos..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - (a) MEV (b) MO do polímero PE//PET Met//PET sem carga e respectivos compósitos..... | 69 |
| Figura 24 - Curva tensão x deformação (tração)..... | 71 |
| Figura 25 - Impacto Charpy das amostras analisadas | 72 |
| Figura 26 - Absorção de água dos polímeros sem cargas (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET se seus respectivos compósitos..... | 74 |
| Figura 27 - Extratos solubilizados da (a) ADF, PE//PET Met//PET (b) PE//PE e seus respectivos compósitos | 75 |
| Figura 28 - FTIR do extrato solubilizado (líquido) da ADF, dos polímeros (a) PE//PE (b)PE//PET Met//PET sem carga e seus respectivos compósitos | 76 |
| Figura 29 - Índice de germinação dos extratos solubilizados amostrais | 79 |
| Figura 30 - Comprimento médio e desvio padrão das raízes de <i>Allium cepa</i> para os diferentes extratos solubilizados | 80 |
| Figura 31 – Imagem fotográfica dos CPs antes e após o envelhecimento acelerado | 81 |
| Figura 32 - MEV antes e depois do envelhecimento acelerado | 82 |
| Figura 33 - Impacto Charpy antes e após análise de UV | 84 |
| Figura 34 - Absorção de água do polímero PE//PET Met//pet sem cargas se seus respectivos compósitos pós UV | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros de processo..... | 41 |
| Tabela 2 - Proporção mássica dos resíduos..... | 43 |
| Tabela 3 - Composição Mineral da ADF..... | 55 |
| Tabela 4 - Densidade e teor de vazios da ADF, polímeros e respectivos compósitos. | 58 |
| Tabela 5 - Valores obtidos a partir da análise de DSC..... | 64 |
| Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos polímeros sem carga e dos compósitos. | 71 |
| Tabela 7 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade utilizando <i>Artemia Salina</i> | 77 |
| Tabela 8 - Resultados dos ensaios utilizando <i>Lattuca sativa L</i> | 78 |
| Tabela 9 - Resultados dos ensaios utilizando <i>Allium cepa</i> | 79 |
| Tabela 10 - Resistência à tração dos polímeros sem carga e dos compósitos pré UV | 83 |
| Tabela 11 - Resistência à tração dos polímeros sem carga e dos compósitos pós UV | 83 |

LISTA DE ABREVIACÕES E SIMBOLOS

ADF = Areia descartada de fundição

ASTM = *American Society for Testing Materials*

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX = Difração de Raios X

FTIR = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DTA = Análise Térmica Diferencial

DMA = Análise dinâmico mecânico

PE = Polietileno

PET = Poli(tereftalato de etileno)

PET Met. = Poli(tereftalato de etileno) Metalizado

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

R\$ = Reais

TG = Termogravimetria

ton = Toneladas

ISO = International Standard Organization

MO = Microscopia Óptica

MPa = Mega Pascal

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 24 |
| 2 OBJETIVOS..... | 26 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 26 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 26 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 28 |
| 3.1 RESÍDUOS | 28 |
| 3.2 EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS | 29 |
| 3.3 COMPÓSITOS | 33 |
| 3.4 AREIA DE FUNDIÇÃO | 34 |
| 3.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS | 36 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 38 |
| 4.1 MATERIAIS | 38 |
| 4.1.1 Filmes Poliméricos | 38 |
| 4.1.2 Areia descartada de Fundição (ADF)..... | 38 |
| 4.2 MÉTODOS | 39 |
| 4.2.1 Preparação dos materiais | 40 |
| 4.2.1.1 Resíduos de Embalagens Laminadas | 40 |
| 4.2.2 Caracterização dos Resíduos..... | 42 |
| 4.2.2.1 Densidade..... | 42 |
| 4.2.2.2 Análise de Microscopia (MEV) | 42 |
| 4.2.2.3 Difração de Raio X (DRX) | 42 |
| 4.2.2.4 Termogravimetria (TG)..... | 43 |
| 4.2.2.5 Reologia Capilar | 43 |
| 4.2.3 Mistura dos Resíduos..... | 43 |
| 4.2.4 Confecção dos corpos de prova..... | 44 |
| 4.2.5 Caracterização dos Compósitos..... | 45 |
| 4.2.5.1 Absorção de Água..... | 45 |
| 4.2.5.2 Densidade..... | 46 |
| 4.2.5.3 Dinâmico Mecânico (DMA) | 47 |
| 4.2.5.4 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) | 47 |
| 4.2.5.5 Termogravimetria (TG)..... | 48 |
| 4.2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 48 |
| 4.2.5.7 Microscopia Ótica (MO)..... | 48 |
| 4.2.5.8 Ensaio de resistência à tração..... | 48 |
| 4.2.5.9 Ensaio de resistência à flexão | 48 |
| 4.2.5.10 Ensaio de resistência ao impacto por Charpy..... | 49 |
| 4.2.5.11 Solubilização de Resíduos Sólidos..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.5.12 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 49 |
| 4.2.5.13 Ecotoxicidade | 50 |
| 4.2.5.14 Envelhecimento Acelerado..... | 52 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E COMPÓSITOS ... | 54 |
| 5.1.1 Areia Descartada de Fundição (ADF) | 54 |
| 5.1.2 Caracterização dos Resíduos Poliméricos | 56 |
| 5.1.3 Caracterização dos Compósitos | 58 |
| 5.2 ECOTOXICIDADE | 75 |
| 5.3 Avaliação do Intemperismo nas Propriedades dos Compósitos .. | 81 |
| 6 CONCLUSÃO | 87 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 89 |
| REFERÊNCIAS | 91 |

1 INTRODUÇÃO

Diversos setores industriais geram uma grande quantidade de resíduos durante o processo produtivo, sejam eles na fabricação de bens duráveis ou não. Contudo, esses resíduos descartados tornaram-se um problema sério, devido ao grande volume gerado e as áreas ocupadas, causando contaminação do meio ambiente e gerando custo agregado ao produto, com possíveis problemas em relação as resoluções e leis que tratam sobre esse assunto e a longo prazo passivos ambientais (RUFINO, GALDINO, 2015).

Desta forma, as atividades industriais, ao mesmo tempo em que oferecem benefícios para os indivíduos, através de seus inúmeros produtos, são responsáveis pela exploração de recursos naturais e pela consequente geração de rejeitos e de resíduos industriais que sobram da produção de bens de consumo (BALDAN, 2015).

Normalmente, a solução adotada para os resíduos industriais pelas empresas é o descarte em aterros sanitários. Porém, nas grandes cidades, torna-se cada vez mais difícil encontrar espaços físicos para essas atividades, devido a dificuldade de obtenção de licenças ambientais e à alta valorização dos terrenos (RUFINO, GALDINO, 2015).

A disposição dos resíduos em aterros industriais além do elevado custo de transporte e dos cuidados específicos devido as questões ambientais, representam um desperdício de matéria-prima que poderia estar sendo reutilizada em outros processos gerando ganhos econômicos, melhorando a sustentabilidade do setor, proporcionando redução em emissões de gases de efeito estufa e economizando energia por ajudar na preservação de áreas naturais (ALVES, 2012).

Com base nesse paradigma, surgem discussões acerca do desenvolvimento sustentável, que sugere suprir a necessidade da geração atual sem comprometer os recursos para o futuro, reduzindo o uso de matérias-primas e produtos que incentivam a reciclagem e o reaproveitamento, para recuperar matéria e energia, diminuindo a utilização de recursos naturais, causando menor degradação ao meio ambiente e melhorando as condições de vida da comunidade (BALDAN, 2015).

Um dos resíduos não duráveis que vem dominando as prateleiras dos mercados, são as embalagens plásticas flexíveis. Além de serem ótimas na preservação dos alimentos contribuindo para o aumento de validade dos produtos envasados, as embalagens plásticas são mais baratas que as demais embalagens, mais versáteis e leves além de possuírem um ótimo apelo comercial. Estas embalagens são

confeccionadas a partir de filmes poliméricos que podem ser obtidos por diferentes processos de transformação ou da combinação entre eles, como por exemplo a extrusão e a laminação. Contudo, este processo dificulta a reciclagem do produto polimérico e conseqüentemente acarreta no acúmulo desnecessário de resíduos (TEIXEIRA, 2017).

A cada dia, mais embalagens são produzidas com filmes poliméricos flexíveis, por sua facilidade de transporte, segurança e sustentabilidade. O mercado global de embalagens flexíveis deve chegar a US\$335 bilhões até 2026, de acordo com uma pesquisa publicada pela Polaris Market Research (WALIA, 2019).

Outro resíduo de difícil reciclagem é a areia de fundição, bastante utilizada na fabricação de moldes que dão formatos às peças metálicas. Estas areias de molde são compostas de misturas de areias e ligantes à base de argila, denominadas areias verdes ou areias contendo ligantes orgânicos chamados de areias quimicamente ligadas, onde os agentes ligantes mais utilizados são as resinas à base de álcool furfurílico e de fenol formaldeído (ALVES, 2012).

A geração de resíduo de areia de fundição chega a 2000 toneladas por mês na região sul de Santa Catarina, em especial na região de abrangência da Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC). Mais de 30 empresas siderúrgicas e metalúrgicas dipõem esse resíduo em um aterro sanitário localizado na região. Vale registrar ainda que 70% da areia gerada contém algum tipo de resina sintética como a resina fenólica (MARTINS, et al., 2012).

Segundo Mastella (2013), grande parte das indústrias de fundição já executam a reciclagem primária, sendo a reciclagem mecânica a mais utilizada, seguida da reciclagem térmica. Entretanto, com a continuidade dos ciclos, a granulometria do resíduo de areia de fundição fica cada vez menor, chegando a um estágio em que não mais se adapta ao processo de fabricação dos moldes, devendo ser descartada.

Compósitos são definidos como a combinação de dois materiais quimicamente distintos que apresentam propriedades específicas e que não podem ser alcançadas com qualquer um dos materiais agindo isoladamente (POLETTTO, 2009).

Neste sentido, este trabalho terá por objetivo desenvolver compósitos a partir da reciclagem do resíduo industrial de embalagens plásticas laminadas com diferentes percentuais de areia de fundição visando agregar valor aos resíduos gerados, minimizar os passivos ambientais e promover o desenvolvimento de novos materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos a partir da utilização de resíduos plásticos laminados e areia descartada de fundição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades térmicas, químicas e mecânicas dos resíduos poliméricos de PE//PE e PE//PET Met//PET e da ADF;
- Avaliar o efeito da incorporação de 30%, 50% E 70% de areia de fundição na composição dos compósitos e sua influência nas propriedades térmicas, físicas, químicas, mecânicas, morfológicas e eco tóxicas;
- Avaliar o efeito do envelhecimento acelerado nos filmes poliméricos e respectivos compósitos com diferentes teores de areia de fundição.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 RESÍDUOS

A atual e sempre crescente demanda por produtos industrializados pela sociedade moderna tem como consequência, através de todos os processos produtivos exigidos na confecção destes produtos, a geração de resíduos. Dentro destas condições, torna-se vital então, principalmente por questões ambientais, a destinação adequada para todos os tipos de resíduos gerados nestes processos (MASTELLA, 2013).

No Brasil, de acordo com a Norma NBR n ° 10.004 da ABNT (2004), os resíduos sólidos são classificados quanto à sua origem da seguinte forma: resíduos urbanos, resíduos industriais e resíduos de serviço de saúde. Os resíduos industriais correspondem aos resíduos oriundos das atividades industriais e contêm em geral uma grande variedade de substâncias e materiais que não se decompõem ou que permanecem por muito tempo estáveis sem alteração das suas características. Por muitas vezes, por apresentarem perigos à saúde pública, exigem acondicionamento, transporte e destinação especiais. Em função da periculosidade oferecida por alguns desses resíduos, a ABNT-NBR 10.004 (2004) os divide em dois grupos, classificados como perigosos (classe I) ou não perigosos (classe II) e estes se subdividem em inertes (classe II B) e não inertes (classe II A) (ABNT, 2004).

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, uma certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (ISO 14040).

Nos últimos anos, tem-se verificado um aumento do descarte de rejeitos sólidos, que, juntamente com os problemas advindos da exaustão de matérias-primas naturais, vem impulsionando os estudos sobre o aproveitamento de resíduos industriais na forma de novos materiais, com menor impacto ambiental (LOPES, et al., 2006).

Duas principais indústrias de fabricação e transformação no segmento metalúrgico e polimérico, são as indústrias de fundição e as indústrias de conversão de materiais poliméricos para produção de embalagens. Seus principais resíduos são a areia de fundição, usada para fabricação do molde, e os filmes laminados pós-industriais, originados ao longo do processo produtivo de embalagens plásticas. Resíduos estes com

alto valor agregado quando virgens e baixo valor agregado após seu processo. Neste sentido, o aproveitamento dos resíduos tem grande importância ecológica pois possibilita a redução do passivo ambiental gerado por destinação inadequada, atribui valor agregado ao resíduo e proporciona a reutilização desses materiais que poderiam causar danos à saúde da população e contaminar o solo, a água e o ar (YAZOGHLI, 2014).

3.2 EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS

Inicialmente, a embalagem consistia em um único material como frascos de vidro, garrafas de refrigerante de poli(tereftalato de etileno) (PET) ou latas de metal, entre outros. No entanto, cada um desses materiais tem uma limitação que inibe sua utilização mais ampla: o vidro é pesado e frágil, o PET não fornece uma barreira de oxigênio suficiente para muitos produtos e o metal não é transparente. Ao combinar diferentes materiais, os conceitos ideais de embalagem, assim como seus requisitos, podem ser adaptados (MORRIS, 2016).

Desde a descoberta do polietileno (PE) e polipropileno (PP) nos anos cinquenta, os plásticos atingiram quase todas as áreas. A produção global de materiais plásticos em 2018 foi de cerca de 359 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 40% em uma década. Este sucesso é largamente atribuído ao baixo custo, baixa densidade e inúmeras propriedades mecânicas e térmicas que tornam os plásticos adequados para uma ampla gama de aplicações. Os maiores mercados de uso final de plásticos são os setores de embalagens (38%) e de construção civil (19%) conforme pode-se observar na Figura 1 (PLASTIC EUROPE, 2017).

Figura 1 - Aplicações setoriais dos polímeros em 2018.



Fonte: Picplast, 2018 (<http://www.picplast.com.br/>)

Entre todos os materiais plásticos, os filmes flexíveis estão se tornando cada vez mais populares, principalmente devido à sua versatilidade, leveza, resistência e capacidade de impressão, entre outras propriedades. Uma tendência atual, por exemplo, é substituir as embalagens rígidas de bebidas por materiais flexíveis (AMI, 2017).

A embalagem flexível utiliza as melhores qualidades de materiais como plástico, papel e folha de alumínio para fornecer uma ampla gama de funções de proteção e barreira com a menor quantidade possível de material, atendendo as necessidades da embalagem quanto a acondicionamento, resistência e validade (*shelf life*) do produto envasado. Cada embalagem flexível é produzida com um filme específico que possui uma combinação única de atributos para uma aplicação específica (HOU, et al., 2018).

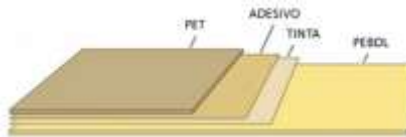
Existem dois grupos principais de filmes flexíveis: filmes monocamada e multicamadas. O filme monocamada é constituído por uma folha de polímero termoplástico, podendo esta ser produzida em PE, PP ou PET, cuja espessura normalmente se situa entre 20 e 200 μ m. Os filmes multicamadas possuem mais de uma estrutura, unidas entre si, que podem ser materiais poliméricos (termoplásticos) ou não poliméricos (papel ou folhas de alumínio). Atualmente, é possível produzir filmes de 2 a 17 camadas, com diferentes tipos de barreiras. A finalidade do processo de conversão de termoplásticos é transformar matérias-primas na forma de pellets de polímero ou substratos de filme na estrutura final do produto. Todos eles têm um componente comum: a extrusão. Este é o primeiro passo em que o plástico sólido é convertido em um material fundido que pode ser moldado em um filme ou laminado para adquirir as propriedades necessárias (MORRIS, 2017).

Uma embalagem de duas camadas consiste em um lado interno, de contato com o produto, e uma camada externa, que fica exposta ao consumidor. Normalmente, neste caso a camada interna fornece vedabilidade e a camada externa proteção contra abrasão da tinta, barreira e auxilia na resistência da embalagem. A camada de selante fornece vedação em altas velocidades de linha de empacotamento e também pode contribuir para o desempenho da barreira. O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é usado com objetivo de atribuir uma melhor selagem para esta camada. Como essas resinas não possuem rigidez, a integridade estrutural e resistência da embalagem são adquiridas através da camada externa da embalagem, que também pode trazer uma funcionalidade adicional. O poli(tereftalato de etileno) (PET) ou a poliamida (PA) quando adicionados na embalagem, contribuem para o aumento de resistência e apresentam baixa permeabilidade aos gases

(melhor barreira), enquanto que o poli(tereftalato de etileno) recoberto por alumínio (PET Metalizado), além das características do PET, contribui significativamente com o aumento do *shelf life* do produto envasado (KAISER, 2018).

Para unir os respectivos filmes da embalagem é utilizado um conjunto de adesivo e catalisador entre as camadas que permite a laminação dos substratos. Em muitos casos, a impressão inversa é aplicada, o que significa que os filmes são impressos e laminados em uma camada de selante com o lado de impressão voltado para dentro para garantir a proteção do lado externo pela camada do filme, conforme pode-se observar na Figura 2 (KAISER, 2018).

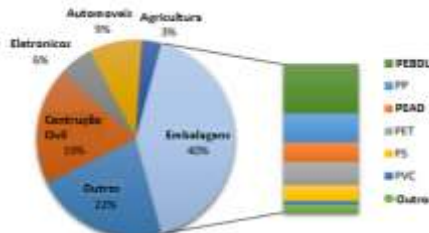
Figura 2 - Representação de uma estrutura de filme flexível laminado: PEBDL / PET



Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 3 apresenta os principais polímeros utilizados na fabricação de embalagens multicamadas. Uma razão para o crescente número de embalagens multicamadas é que os custos podem ser reduzidos pela adição de um número adicional de camadas, diminuindo assim a quantidade de material, em comparação com o que seria necessário para que uma única camada desempenhasse a mesma função. Adicional a isto, a estrutura multicamadas permite que o material execute uma combinação de funções que não é possível com uma única camada (EBNESAJJAD, 2013).

Figura 3 - Campos de aplicação de materiais plásticos e tipos de polímeros predominantemente utilizados em embalagens.



Fonte: Kaiser (2018).

Os materiais reciclados oriundos da matéria-prima de filmes poliméricos laminados são geralmente compostos de uma mistura de polímeros incompatíveis. Paradoxalmente, embalagens flexíveis têm sido cada vez mais projetadas com filmes multicamadas baseadas em materiais imiscíveis (PE, PET, PA) para alcançar produtos com desempenho adequado. Isso implica na produção de grandes quantidades de resíduos de filmes multicamadas com materiais funcionais, mas com baixa capacidade de reutilização (UEHARA, et al., 2015)

Os filmes flexíveis multicamadas representam um desafio a partir de uma perspectiva de reciclagem. Em particular, a presença de diferentes materiais poliméricos pode aumentar notavelmente a dificuldade das operações de reciclagem. De fato, diferentes pontos de fusão poderiam induzir a degradação de alguns componentes das misturas, e mesmo em quantidades muito baixas de contaminantes podem ter efeitos sinérgicos negativos na degradação termomecânica do material reciclado durante o processamento. Além disso, blendas poliméricas misturadas recicladas geralmente apresentam baixa compatibilidade entre os diferentes componentes poliméricos, o que leva a microestruturas de dispersão polimérica com adesão interfacial limitada e, portanto, baixa propriedades mecânicas (MANTIA, et al., 2017)

Existem dois tipos de fluxos de resíduos plásticos: os resíduos pós-industriais e os pós-consumo. Os resíduos gerados na indústria, durante as etapas de produção e processamento, são diferentes do domiciliar. O resíduo industrial é geralmente homogêneo e livre de impurezas e sujeira. No caso das empresas de conversão, cerca de 5% a 12% da produção total se tornam resíduos durante o processo produtivo da embalagem (GAROFALO, 2018).

Como evidenciado pelo Fórum Econômico Mundial em 2017, apenas 14% das embalagens plásticas, que atualmente representam a maior aplicação dos plásticos produzidos, são coletadas globalmente para reciclagem, enquanto 72% não são recuperadas, gerando significativa degradação de sistemas naturais. Por outro lado, os benefícios potenciais da reciclagem de embalagens flexíveis, em termos de eficiência de recursos, desvio de aterros e economia de emissões, são muito altos, considerando que esses tipos de embalagem estão ganhando rapidamente participação de mercado de outros setores, como embalagens rígidas tradicionais (GAROFALO, 2018).

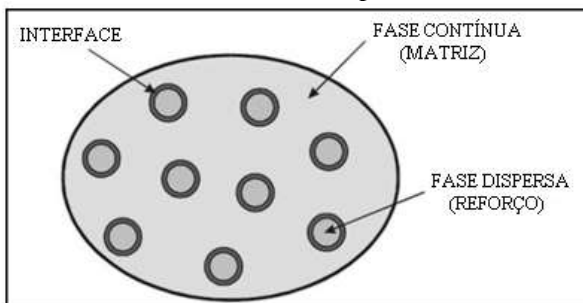
3.3 COMPÓSITOS

Os polímeros, na sua forma pura, na maioria das vezes apresentam características e propriedades que não atendem às especificações técnicas necessárias a determinadas peças ou produtos fabricados a partir destes. Entre estas propriedades, destacam-se uma resistência à tração e dureza, resistências químicas a ataques ácidos e básicos, resistências à deformação ao calor, menor encolhimento e contração na moldagem, etc, e que podem ser aprimoradas através da adição de cargas minerais e vegetais, em quantidades adequadas para cada aplicação. A incorporação nos materiais termoplásticos, na forma de compósitos, tem se tornado cada vez mais frequente na indústria de polímeros. São adicionadas aos plásticos, principalmente visando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, mudando a aparência superficial e as características de processamento, e principalmente visando a redução dos custos da composição polimérica.

Os materiais compósitos são materiais que combinam as melhores propriedades de duas ou mais fases que apresentam propriedades melhores de cada fase e que não poderiam ser alcançadas com qualquer um dos materiais agindo isoladamente (POLETTTO, 2009).

Segundo Callister (2002) os compósitos são formados por uma fase contínua, chamada de matriz e por uma fase dispersa que é descontinuada. O desempenho de um material compósito é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço, da matriz e da interface reforço-matriz. A Figura 4 apresenta as fases constituintes de um compósito.

Figura 4 - Fases constituintes de um Compósito



Fonte: Callister (2002).

A fase dispersa contém o material de reforço, geralmente constituído por fibra ou partículas e a matriz pode ser composta por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos. A função da fase reforço é suportar o esforço aplicado ao material proporcionando rigidez, resistência e outras propriedades estruturais. A matriz, além de melhorar o acabamento superficial, proporciona a forma ao material, transfere o esforço mecânico para o reforço e o isola evitando a propagação de trincas (MAZUMDAR, 2001). A interface é onde ocorre o contato entre os componentes do compósito e é responsável pela transferência de esforços mecânicos da matriz para o reforço, porém se não houver adesão entre as fases, esta pode ser uma região de formação de vazios e início de falhas que comprometem as propriedades mecânicas dos materiais (KIM; MAI, 1998).

As adições agregadas aos compósitos podem ser especificadas como sólidos, não solúveis, que, quando misturadas aos polímeros em quantidades suficientes, tendem a reduzir seu custo e alterar suas propriedades. Essas podem ser do tipo particulado ou fibroso e ainda serem classificadas como orgânicas ou inorgânicas (CALLISTER, 2002).

Adição mineral corresponde a minerais, ou rochas, que são encontrados na natureza, tais como o calcário (calcita, dolomita), o filito, a mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita (bentonita, montmorilonita, hectorita, saponita) e ilita (LEWIN et al., 2005).

Segundo Lima et al, 2007 as principais características de uma carga mineral para a produção de um compósito são: propriedades mineralógicas, granulometria, área de superfície e relação de aspecto.

3.4 AREIA DE FUNDIÇÃO

A areia fenólica é um dos resíduos gerados pela indústria de fundição. Segundo dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA, 2014), anualmente são gerados aproximadamente 3 milhões de toneladas de resíduos de areia de fundição por ano (ABIFA, 2014)

A areia é usada durante séculos no processo de fundição de metais ferrosos (ferro e aço) e não ferrosos (cobre, alumínio, latão) devido a sua alta condutividade térmica e sua porosidade, capaz de permitir que os gases produzidos durante a etapa de vazamento do metal líquido percolem o molde. A areia mais utilizada é a de quartzo, chamada de areia base, devido ao fator econômico, contudo é uma matéria-prima de fonte não renovável. Uma vez que a areia por si só não tem resistência mecânica necessária e suficiente para formar o molde no qual é vazado o metal

líquido, são adicionados ligantes à areia bruta, capazes de formar um bloco sólido e quimicamente inerte (FRANCISCO, ARNT, 2018).

Baseado no sistema de ligante utilizado para confecção dos moldes, a areia é classificada em duas categorias: areia verde e areia quimicamente ligada. A areia verde utiliza argila como aglutinante enquanto que na areia quimicamente ligada utiliza-se compostos orgânicos, inorgânicos ou mistos e são empregadas na maioria das fundições, devido ao seu preço mais baixo (MASTELLA, 2013)

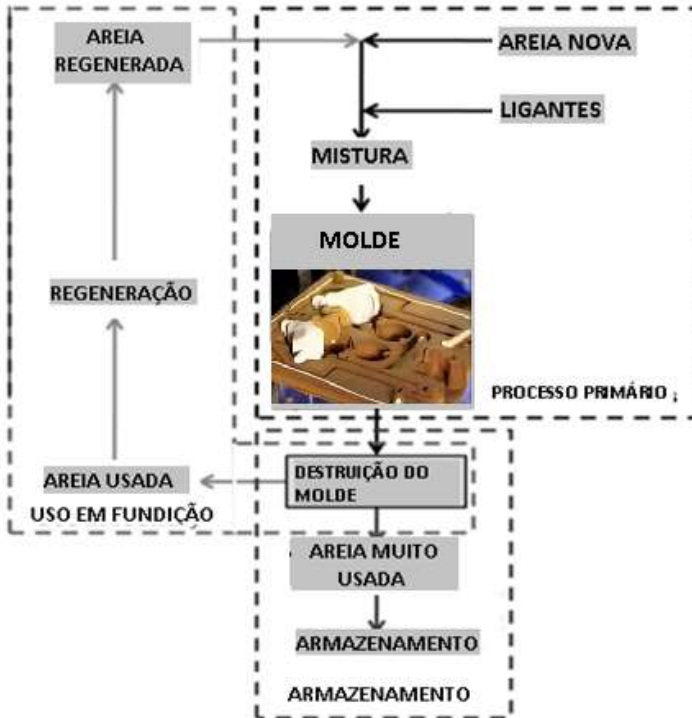
Areia de fundição verde é geralmente composta de 85-95% de areia de sílica, 4-10% de argila de bentonita como aglutinante, em seguida, 2-10% de carbonáceos, para melhorar o acabamento da superfície de fundição. A areia quimicamente ligada, consiste em 93-99% de sílica e cerca de 1 a 3% de aglutinante químico (SIDDIQUE, SINGH, 2011).

A areia base é cuidadosamente misturada com os ligantes do tipo resina e, em seguida, um catalisador inicia a reação que cura e endurece a massa do molde. Esta cura pode ocorrer por gasagem, a quente ou a frio. A cura por gasagem a frio, também conhecida como *Cold Box*, se caracteriza pela mistura de resina e areia com compactação no molde e introdução do catalisador na forma de gás, não necessitando calor. Neste caso a solidificação ocorre pelas reações químicas entre as substâncias. O processo cura quente (*Hot Box*) necessita da adição de calor, para estimular o composto ativo do catalisador. Os ligantes químicos mais utilizados são resinas epoxi, silicatos de sódio, furil álcool, uretanos fenólicos etc. A presença de aditivos carbonosos confere cor preta à areia de fundição (SIMON, 2015).

As areias de moldagem são recicladas e reutilizadas várias vezes durante o processo de fundição, processo este chamado de “Reciclagem Primária”. Para tal, é necessária a recuperação e/ou regeneração da mesma. A recuperação de natureza mecânica, visa apenas o retorno da areia ao processo, porém ocasiona a fratura do grão, chegando a um estágio que não pode mais ser reutilizado no processo de fundição, e então é removido do processo e qualificado como areia de fundição de resíduos. Então, a areia velha é descartada como subproduto e nova areia é introduzida no ciclo (BHARDWAJ, KUMAR, 2017).

A Figura 5 mostra o ciclo de vida da areia de fundição, ou seja, como a areia de fundição é produzida, regenerada na planta de fundição e armazenada.

Figura 5 - Processo produtivo da área de fundição



Fonte: Adaptado de Yazoghli (2014).

3.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS

A produção de compósitos a partir de resíduos é uma prática recorrente, e que permite melhorar as propriedades do material a ser produzido quando comparado a seus componentes individuais. Neste sentido, Haggar e Hatow (2009) avaliaram a influência da adição de 10%, 20% e 30% em massa de areia descartada de fundição utilizada como reforço em resíduos termoplásticos. Os autores constataram que o resíduo termoplástico reforçado com 10% de areia descartada de fundição apresentou a melhor condição nas propriedades mecânicas dos materiais.

Haggar e Hatow (2009) verificaram também a influência da incorporação de areia descartada de fundição como reforço de rejeitos poliméricos aplicados em tampa de bueiros. Foi demonstrado que com 10% de areia descartada de fundição, 90% de rejeitos termoplásticos e

uma malha de aço, a tampa de bueiro pode suportar uma carga média de 11 kN.

Firmino et al, 2017 avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com a incorporação de 5,10 e 20% em peso de pó de conchas de moluscos. Ao final do trabalho concluíram que a adição do pó de concha ao PEAD pode ser promissora, amenizando os danos ambientais provenientes do seu descarte.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Filmes Poliméricos

Os filmes poliméricos laminados utilizados nesta pesquisa foram fornecidos pela empresa Incoplast, localizada na cidade de São Ludgero/SC na forma de filmes impressos e laminados nas estruturas de Polietileno + adesivo + tinta + Polietileno denominados PE//PE e Polietileno (PE) + adesivo + Poli(tereftalato de etileno) Metalizado (PET Met.) + adesivo + tinta + Poli(tereftalato de etileno) transparente (PET) denominados PE//PET Met//PET (Figura 6)

Figura 6 - Filmes poliméricos laminados nas estruturas (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET



Fonte: Do autor, 2020.

4.1.2 Areia descartada de Fundição (ADF)

O resíduo de fundição denominado ADF, foi fornecido pela empresa WEG Motor, localizada na cidade de Jaraguá do Sul/SC em forma de pó, conforme ilustrado na Figura 7. A ADF foi utilizada conforme recebida, sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 7 - Areia descartada de fundição

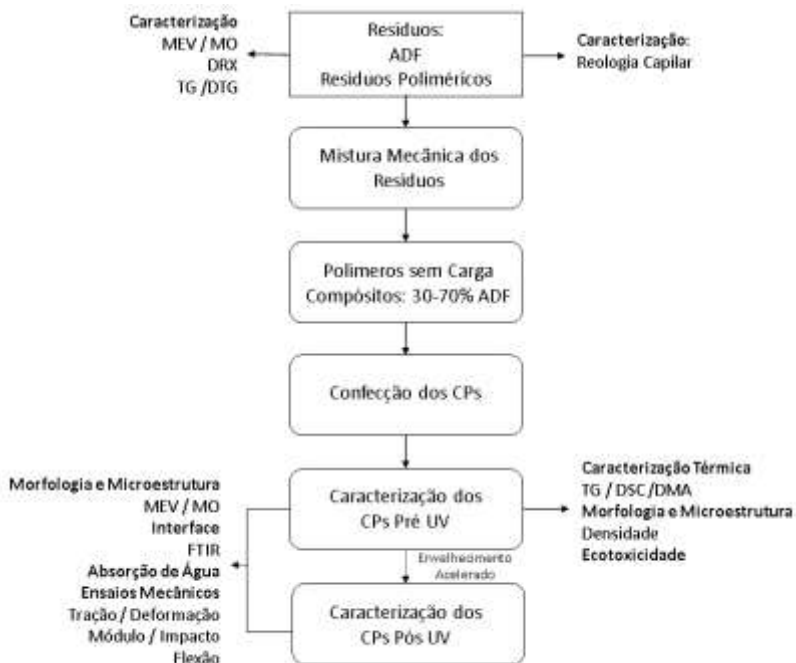


Fonte: Do autor, 2020.

4.2 MÉTODOS

O fluxograma da Figura 8 descreve um esquema simplificado das etapas envolvidas neste trabalho.

Figura 8 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.



Fonte: Do autor, 2020.

A estrutura de PET Met, por ser um polímero com diferentes características mecânicas e de processabilidade, quando comparado ao polietileno, pode influenciar na processabilidade e propriedades dos materiais compósitos. Neste sentido, neste trabalho foi avaliada a influência de duas classes de resíduos de filmes laminados como matriz polimérica em 30%, 50% e 70% de ADF nos processos realizados neste trabalho.

4.2.1 Preparação dos materiais

4.2.1.1 Resíduos de Embalagens Laminadas

Os resíduos dos filmes poliméricos laminados foram processados individualmente, primeiramente foram moídos em um moinho de facas marca Primotecnica, modelo P2-002 e aglutinados em um aglutinador da mesma marca. Após, os materiais foram extrudados em uma extrusora planetária de rotação múltipla com alto vácuo modelo MRS, fabricante Gneuss e transformados em pellets. A Figura 9 apresenta uma imagem fotográfica da extrusora utilizada.

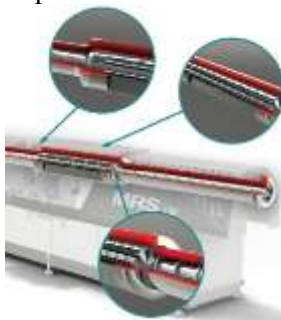
Figura 9 - Extrusora de rotação múltipla utilizada no processamento dos filmes poliméricos



Fonte: Do Autor, 2020.

Este modelo baseia-se em uma extrusora monorrosca convencional equipada com uma seção de roscas múltiplas localizada no tambor central, para uma maior volatilização, conforme pode-se observar na Figura 10.

Figura 10 - Seção de múltiplas roscas.



Fonte: Adaptado Gneuss, (<https://www.gneuss.com>).

O tambor contém 8 cavidades cilíndricas de extrusão, paralelas ao eixo da rosca principal. Nessas cavidades estão instaladas roscas satélites que giram no sentido oposto ao da rosca principal, contudo ao redor do próprio eixo, aumentando a troca superficial da massa do polímero. Esse conjunto de múltipla rotação permite que a superfície de contato da massa seja 25 vezes maior do que uma extrusora de rosca dupla corrotante, o que permite maior volatilização quando comparada aos processos tradicionais. Para que os voláteis possam ser retirados, a extrusora possui uma abertura para ventilação que está completamente sob vácuo.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de processo utilizados para extrusão dos resíduos poliméricos laminados.

Tabela 1 - Parâmetros de processo

| Material | Unidade | PE//PE | PE//PET Met//PET |
|--------------------------------|----------------|---------------|-------------------------|
| Velocidade da extrusora | min | 35,4 | 78,7 |
| Nível vácuo | mbar | 25 | 25 |
| Produtividade | kg/h | 55 | 95 |
| Temperatura do fundido | °C | 250 | 275 |
| Zona 1 | °C | 165 | 250 |
| Zona 2 | °C | 225 | 260 |
| Zona 3 | °C | 245 | 275 |
| Zona 4 | °C | 250 | 285 |
| Zona 5 | °C | 235 | 270 |
| Zona 6 | °C | 235 | 270 |
| Zona 7 | °C | 235 | 270 |
| Zona 8 | °C | 235 | 270 |

| | | | |
|----------------|----|-----|-----|
| Zona 9 | °C | 245 | 280 |
| Zona 10 | °C | 245 | 280 |
| Zona 11 | °C | 235 | 280 |
| Zona 12 | °C | 245 | 275 |
| Zona 13 | °C | 245 | 275 |
| Zona 14 | °C | 245 | 275 |
| Zona 15 | °C | 245 | 275 |
| Zona 16 | °C | 245 | 275 |
| Zona 19 | °C | 246 | 275 |

Fonte: Do autor, 2020.

Destaca-se que, para o polímero PE//PET Met//PET as temperaturas de processamento foram superiores quando comparadas ao PE//PE. Este fato está relacionado à presença do PET da estrutura, uma vez que este polímero possui maior temperatura de fusão (~260°C) quando comparado ao PE (~130°C).

4.2.2 Caracterização dos Resíduos

4.2.2.1 Densidade

O ensaio de densidade foi determinado através da picnometria de gás hélio em um equipamento de marca Quanta chrome, modelo Ultrapyc 1200e.

4.2.2.2 Análise de Microscopia (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA 10. Devido à necessidade de se obter uma superfície condutora, as amostras foram cobertas com uma fina película de ouro aplicado por *sputtering* em uma metalizadora de marca Denton vacuum/Modelo desk IV.

4.2.2.3 Difração de Raio X (DRX)

As fases cristalinas presentes na ADF foram determinadas em um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo LABX XRD-6000, com 34 30 kV e corrente de 30 mA. Foi empregado um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$) e faixa de velocidade de varredura 2θ de 5 a 85°.

4.2.2.4 Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA foi realizada em equipamento modelo STA 449F3 da marca Netzsch® em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 1000°C.

4.2.2.5 Reologia Capilar

As propriedades reológicas no estado fundido dos polímeros (pellets extrudados) foram avaliadas por reometria capilar, utilizando um equipamento Instron, modelo 4204, segundo a norma ASTM D3835-93. As viscosidades dos materiais foram avaliadas nas taxas de cisalhamento de 10 a 10.000 s⁻¹, utilizando um capilar de D = 1 mm e L= 20 mm, nas temperaturas de 160, 190 e 220°C. Utilizou-se a correção de Rabinowitsch para ajustar o desvio do comportamento Newtoniano.

4.2.3 Mistura dos Resíduos

A ADF e os pellets de polímeros laminados foram misturados na empresa Bio8, localizada em São Leopoldo/RS.

A Tabela 2 apresenta a formulação dos compósitos obtidos.

Tabela 2 - Proporção mássica dos resíduos

| | Resíduo Plástico Laminado (%) | ADF (%) | Resíduo Plástico Laminado (kg) | ADF (kg) | Massa Total (kg) |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------------|
| PE//PET | 100 | - | 5,0 | - | 5,0 |
| Met//PET | 70 | 30 | 4,2 | 1,8 | 6,0 |
| | 50 | 50 | 4,0 | 4,0 | 8,0 |
| | 30 | 70 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| PE//PE | 100 | - | 5,0 | - | 5,0 |
| | 70 | 30 | 4,2 | 1,8 | 6,0 |
| | 50 | 50 | 4,0 | 4,0 | 8,0 |
| | 30 | 70 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |

Fonte: Do autor, 2020.

Após realização da mistura manual em proporção mássica dos resíduos, cada grupo foi processado (misturado) em um equipamento Misturador Alawik Veiga modelo V-MIIRP7,5 com objetivo de incorporar a ADF nos respectivos percentuais de resíduos plásticos

laminados. O equipamento consiste em um misturador horizontal, sem fonte de aquecimento e com uma câmara de mistura e eixo com pás de alta rotação. A intensidade da mistura se dá pela rotação do conjunto \times tempo de residência da mistura.

A câmara do equipamento foi alimentada com o resíduo plástico e a ADF nas suas respectivas proporções, em temperatura ambiente e nas suas formas originais. Ao ligar o equipamento, iniciou-se a rotação que atual na longitudinal e contra as paredes da câmara, por ação centrípeta. O atrito gerado é intensificado com a pressão de um pistão que mantém os materiais em sistema fechado. O atrito oriundo da rotação gera calor, fundindo o plástico laminado e incorporando ADF formando, ao final do processo, uma massa (borra) que foi despejada em uma caixa coletora. Neste trabalho, cada mistura foi mantida durante 10 minutos em rotação, chegando à temperatura de 120°C, oriunda do atrito.

A prensagem das respectivas massas foi realizada em uma prensa hidráulica Veiga, modelo V-PH 500 com molde de 380,0 x 340,0 x 8,0 mm, aplicando 40 toneladas de pressão, durante 3 minutos. A Figura 11 ilustra a sequência da etapa de mistura até a obtenção das placas.

Figura 11 – (a) Misturador e (b) prensagem dos compósitos para obtenção das (c) placas.



Fonte: Do autor, 2020.

4.2.4 Confeção dos corpos de prova

As placas dos compósitos, obtidas na etapa 4.2.3, foram cortadas com auxílio de uma serra fita e submetidas as etapas a seguir com objetivo de deixá-las na espessura de 3mm e então, cortá-las na dimensão dos respectivos corpos de prova.

Cada pedaço foi centralizado em um molde de aço inoxidável vazado com dimensão de 160,0 x 140,0 x 3,0mm.

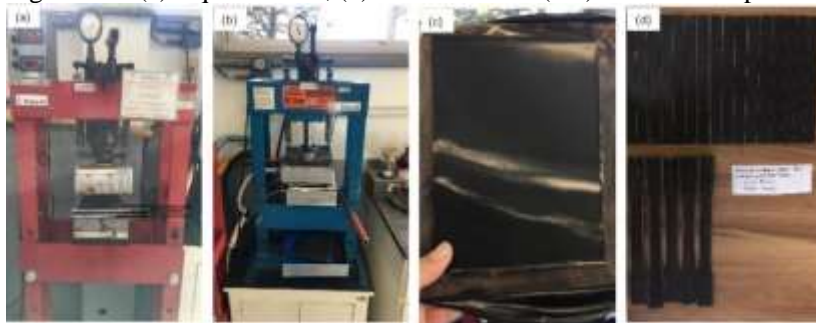
O conjunto contendo placa inferior, molde com o composto centralizado e placa superior foram alocados em uma prensa térmica marca Schulz, modelo PHS-15t a $150\pm 5^{\circ}\text{C}$ e prensados até uma carga de 5 toneladas durante 5 minutos. Após, transferido até a prensa de resfriamento.

As rebarbas foram retiradas manualmente com auxílio de um estilete e o compósito com dimensão de 160,0 x 140,0 x 3,0mm, submetido ao corte para confecção dos corpos de prova utilizados nesse trabalho.

Para fazer o corte dos corpos de prova de tração e flexão, posicionou-se os respectivos cortadores sobre a placa de compósito e com o auxílio da prensa hidráulica exerceu-se uma força sobre o conjunto até o corte total da placa.

A Figura 12 apresenta as etapas de aquecimento e resfriamento até a obtenção dos CPs.

Figura 12 – (a) Aquecimento, (b) resfriamento e (c-d) CPs dos compósitos



Fonte: Do autor, 2020.

4.2.5 Caracterização dos Compósitos

4.2.5.1 Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM D570-98. Os polímeros sem adição de carga e os compósitos foram mantidos em estufa por 4h a 80°C . Após, foram imersos em água destilada dentro de recipientes separados e mantidos à temperatura ambiente. A massa de cada corpo de prova foi determinada utilizando

uma balança de precisão e o aumento de massa foi determinado de acordo com a Equação 1:

$$A.A (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$A.A (\%)$ = percentual de absorção de água

m_i = massa do corpo de prova antes da imersão

m_f = massa do corpo de prova após a imersão

As medidas foram realizadas em 12h, 24h e posteriormente à cada 48h, por dezesseis dias, quando atingiu a massa constante. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (horas), conforme a norma ASTM D570 – 98.

4.2.5.2 Densidade

A determinação da densidade foi realizada conforme a norma ASTM D792-00. As amostras foram pesadas em balança analítica e após mergulhadas em etanol e novamente pesadas. O cálculo da densidade foi realizado conforme a Equação 2:

$$\rho = \frac{(a \times b)}{(a - c)} \quad (2)$$

Onde

ρ = densidade (g.cm^{-3});

a = massa da amostra (g);

b = densidade do etanol (g.cm^{-3}) e

c = massa da amostra imersa no etanol (g).

O teor de vazios foi determinado de acordo com a norma ASTM D792-00. A densidade teórica do compósito foi calculada através da Equação 3:

$$\rho_T = (M \cdot \rho_m) + (F \cdot \rho_f) \quad (3)$$

Onde

ρ_T = densidade teórica do compósito (g.cm^{-3});

M = percentual em massa da matriz de polímero no compósito;

ρ_m = densidade de matriz de PE ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

F = percentual em massa de ADF no compósito e

ρ_f = densidade da ADF ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

O teor de vazios é obtido pela diferença entre a densidade experimental e a densidade teórica, conforme Equação 4:

$$V = \left(\frac{\rho_T - \rho_E}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde

V = teor de vazios;

ρ_T = densidade teórica do compósito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e

ρ_E = densidade experimental do compósito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

4.2.5.3 Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)

O ensaio dinâmico mecânico (DMA) foi realizado no polímero sem carga e nos compósitos, antes da exposição no UV, em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA T800, pelo método de *dual cantilever*, com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de -120 a 90°C , frequência de 1 Hz e amplitude de deformação $0,1\%$.

4.2.5.4 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

O estudo das propriedades térmicas do polímero sem carga e nos compósitos, foi realizado em um equipamento de calorimetria diferencial de varredura Netzsch modelo DSC-3500 Sirius usando atmosfera de N_2 com fluxo de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 250°C . O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com a Equação 5:

$$\%X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \right) \cdot \left(\frac{100}{w} \right) \quad (5)$$

Onde

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do evento de fusão da segunda corrida de aquecimento.

$\Delta H_{100\%}$ = entalpia de fusão teórica para um polímero polietileno 100% cristalino.

w = percentual em massa do polímero no compósito

Neste trabalho foi utilizada a entalpia de fusão ($\Delta H_{100\%}$) do polietileno cujo valor é igual a 293 J/g, conforme Quental et al, 2005.

4.2.5.5 Termogravimetria (TGA)

A TGA foi realizada sobre os fragmentos recuperados dos ensaios mecânicos e seguiu os mesmos critérios dos itens e 4.2.2.4

4.2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi realizado na região de fratura dos corpos de prova dos ensaios mecânicos de tração e seguiu os mesmos critérios dos itens 4.2.2.2.

4.2.5.7 Microscopia Ótica (MO)

A MO foi realizada com auxílio de um microscópio ótico portátil marca LipiWorld e foi analisada sobre a superfície dos polímeros e respectivos compósitos.

4.2.5.8 Ensaio de resistência à tração

O comportamento mecânico dos corpos de prova antes e após o ensaio a exposição UV foi executado em máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC) conforme a norma ASTM D638. O ensaio foi realizado com velocidade de 50 mm.min⁻¹. A resistência dos corpos de prova quando submetidos a uma carga tem como objetivo avaliar o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração de cada blenda polimérica e a deformação do corpo de prova.

4.2.5.9 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado de acordo com a norma ASTM D790. A distância entre os pontos de apoio e a velocidade de ensaio foram determinadas pela Equação 6 e 7 respectivamente determinadas a seguir:

$$L = 16 \times d \quad (6)$$

Onde:

d – Espessura do corpo de prova, [mm];

L – Distância entre os suportes, [mm].

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (7)$$

Onde:

Z – Taxa de estiramento, deve ser igual a 0,01

R – Velocidade de ensaio [mm/min].

Logo, os ensaios foram realizados com uma distância de 68mm entre apoios e velocidade do ensaio a 1mm/min.

4.2.5.10 Ensaio de resistência ao impacto por Charpy

O ensaio de impacto Charpy foi realizado no polímero ser adição e nos compósitos antes e após a exposição UV, conforme a Norma ASTM D-6110, em um equipamento marca CEAST, modelo RESIL 5,5. Cada valor de teste foi calculado com a média de pelo menos cinco medições independentes.

4.2.5.11 Solubilização de Resíduos Sólidos

Os ensaios de solubilização de resíduos sólidos seguiram a norma ABNT NBR 10006:2004 e foram realizados na ADF, polímeros sem carga e compósitos. Estes foram moídos em moinho de faca, marca Mecanofar, Modelo MF160 até passarem por uma peneira com abertura de 9,5 mm. Após, adicionou-se em um frasco, 167 g do material sólido para 677 L de água destilada, agitou-se por 5 minutos e manteve-se em repouso por 7 dias em temperatura ambiente. Após este período, a solução foi filtrada com auxílio de aparelho de filtração a vácuo.

4.2.5.12 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado no extrato solubilizado obtido no ensaio de solubilização, em um equipamento Shimadzu, modelo IR-Prestige 21, com ensaio realizado na faixa do espectro de 4000 a 500 cm^{-1} em temperatura ambiente.

4.2.5.13 Ecotoxicidade

Para os testes de ecotoxicidade, foram utilizados os extratos solubilizados obtidos no ensaio de solubilização:

A) Utilizando *Artemia Salina*

O teste de toxicidade aguda em *Artemia salina* foi realizado conforme descrito por Meyer e colaboradores (1982). Cistos foram incubados por 24 horas em solução salina (20 g.L^{-1}), com aeração e iluminação constantes. Após a eclosão, os indivíduos ($n=10$) foram expostos em placas *multiwell*® à 2ml e solubilizados nas concentrações de 30, 50, 70 e 100% em solução de incubação, por 24 horas, a 30°C e ao abrigo da luz. O controle negativo constituiu-se de solução incubadora sem o extrato solubilizado. Ao final da exposição, foi determinada a concentração letal média. (Bortolotto et al, 2009).

B) Utilizando *Lactuca sativa L.*

Para avaliar a fitotoxicidade e a citogenotoxicidade dos materiais, utilizou-se a *Lactuca sativa L.* (alface) através da germinação inicial de suas sementes, sendo esta espécie recomendada por agências internacionais (Normativa 850 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - US EPA, 1996) para tal finalidade e o controle negativo foi feito com água deionizada.

As amostras foram dispostas em duplicatas, utilizando 2mL da amostra de efluente (extrato solubilizado) em cada concentração testada, em placas de Petri, adicionou-se um disco de papel dentro de cada placa já contendo o efluente e colocou-se sobre cada placa 10 sementes de alface distribuídas uniformemente. Cada conjunto foi coberto com tampas de vidro e mantidos em local fechado e ao abrigo de luz por 3 dias.

Depois de 3 dias, registrou-se o número de sementes germinadas e não germinadas em cada placa e mediu-se com auxílio de um paquímetro de resolução 0,01mm suas raízes. Com os dados obtidos foram calculados o índice de crescimento radicular (*ICR*) e o índice de germinação (*IG*), utilizando as seguintes fórmulas.

Equação de índice de crescimento radicular:

$$ICR = CRA/CRC \quad (8)$$

Onde:

ICR – índice de crescimento

CRA – comprimento da radícula na amostra

CRC – comprimento da radícula no controle negativo

Equação do índice de germinação:

$$IG = ICR \times \left(\frac{SGA}{SGC} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde:

IG – índice de germinação

ICR – Índice de crescimento

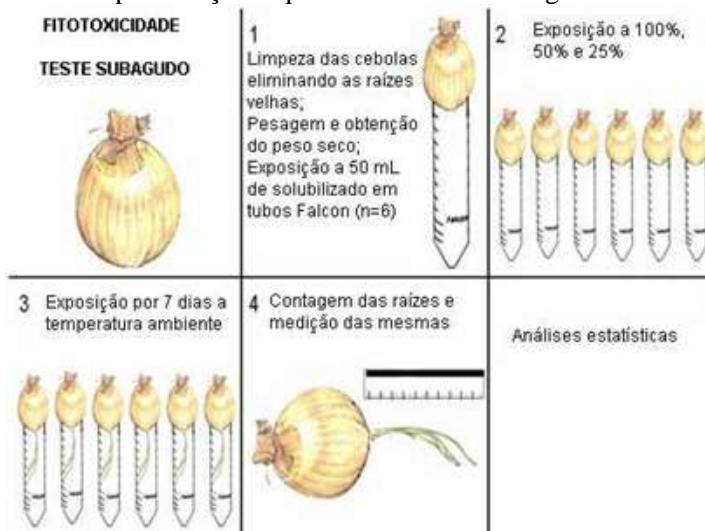
SGA – número de sementes germinadas na amostra

SGC – número de sementes germinada no controle negativo

C) Utilizando raiz de cebola (*Allium cepa*)

Foi utilizada a metodologia de teste subagudo com bulbos de cebola da espécie *Allium cepa* seguindo a proposição de FISKESJO, 1985. Antes da exposição das cebolas ao solubilizado foram eliminadas as raízes velhas, conservando o meristema e realizada a pesagem individual de cada bulbo. As cebolas foram expostas em tubos Falcon, com seis repetições para cada tratamento. Foram utilizados os extratos solubilizados obtido no ensaio de solubilização de cada estação amostral e um teste em branco utilizando apenas água mineral comercial.

Figura 13 - Representação esquemática do teste subagudo utilizando



Fonte: Adaptado de Mastella, 2013.

Os testes foram acondicionados em local fechado e ao abrigo de luz, durante 7 dias. A cada 24h completava-se o volume contidos nos tubos e após este período, foram realizadas as medições do comprimento das raízes em mm. Todos os testes foram estáticos, sendo a reposição de líquido era feita diariamente com os respectivos extratos solubilizados.

4.2.5.14 Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento acelerado (C-UV) foi realizado nos polímeros e nos compósitos em um equipamento com sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos, marca Atlas, utilizando uma lâmpada ultravioleta (CUV) UVB-313 em um ciclo de 2, durante 2000h, tempo equivalendo a 36 meses de exposição à intempérie natural, conforme a norma ASTM G154.

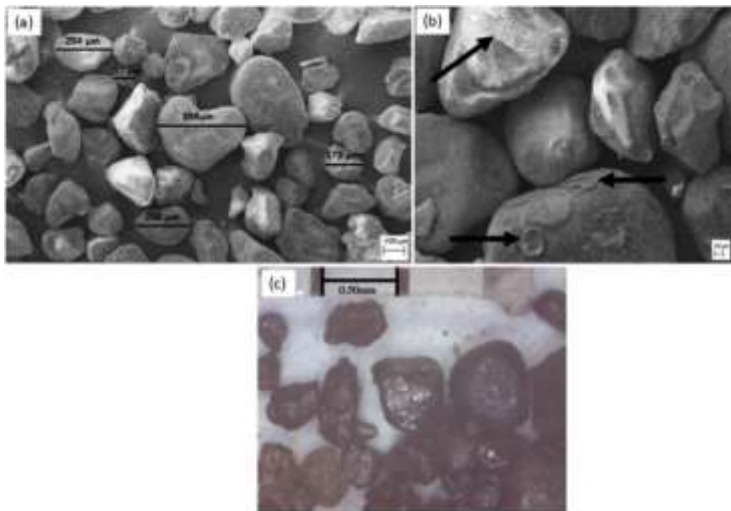
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E COMPÓSITOS

5.1.1 Areia Descartada de Fundição (ADF)

A Figura 14 apresenta a análise de MEV e MO da ADF. Na Figura 14a e 14c, observa-se uma distribuição heterogênea no tamanho das partículas, com dimensões que variam de 100 a 400 μm , e a forma granular irregular, onde algumas se apresentam arredondas, enquanto outras subangulares. Esta mesma característica morfológica foi também observada e relatada por Pinto (2003). Na Figura 14b, observa-se que as partículas de areia possuem uma microtextura rugosa, conforme indicado pelas setas, fato que pode ser decorrente da presença de resíduos de elementos utilizados na atividade de fundição, como a resina fenólica, como também evidenciado por Toledo (2017).

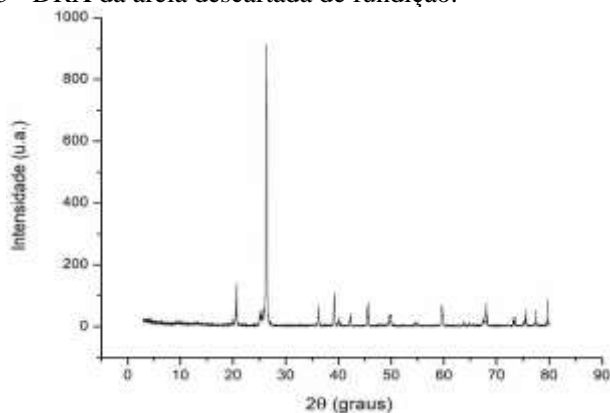
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura a (a) 150x (b) 500x (c) MO da ADF



Fonte: Do autor, 2020.

O difratograma de raios X e a interpretação da composição mineral da ADF estão apresentados na Figura 15 e Tabela 3, respectivamente. Estes picos são característicos de estrutura cristalina de quartzo, resultado em conformidade com o estudo reportado por Mastella et al. (2014).

Figura 15 - DRX da areia descartada de fundição.



Fonte: Do autor, 2020.

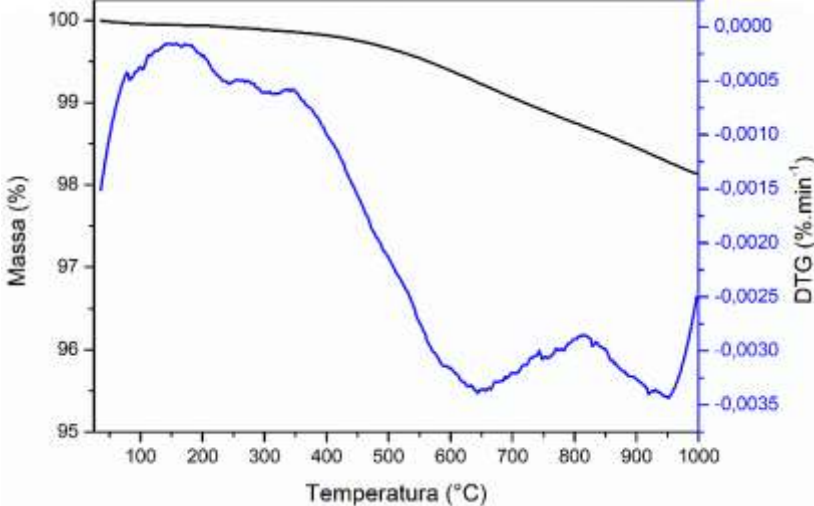
Tabela 3 - Composição Mineral da ADF

| Cartão JCPDS nº | Abreviatura | Nome do Composto | Fórmula Química |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 46-1045 | Q | Quartzo | SiO ₂ |

Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 16 apresenta os valores termogravimétricos da ADF. Observa-se um pico (evento) exotérmico próximo a 500°C. Nesta etapa, a perda de massa foi de aproximadamente 1,68%, que pode estar relacionada com a decomposição de compostos orgânicos e resinas fenólicas empregadas nas areias de macharia, fenômeno também observado por Maia (2017). Biolo (2005) e Severo et al. (2018) também foram observados valores de temperatura de combustão de compostos orgânicos próximos ao encontrado neste estudo. A perda de massa total foi de aproximadamente 1,86%.

Figura 16 - Propriedades térmicas observadas por TGA da ADF



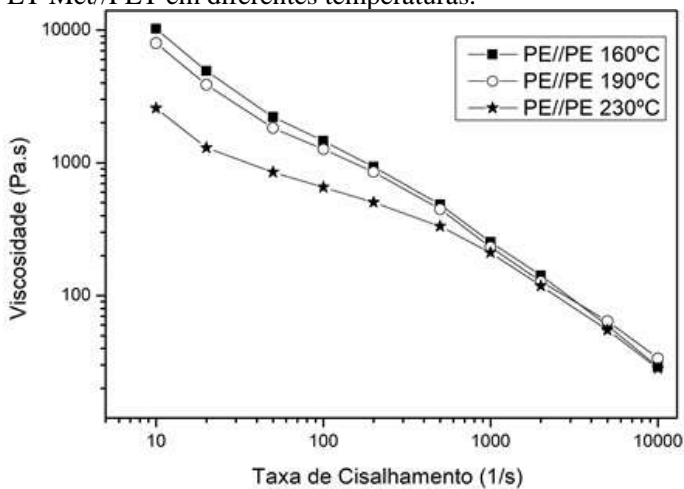
Fonte: Do autor, 2020.

5.1.2 Caracterização dos Resíduos Poliméricos

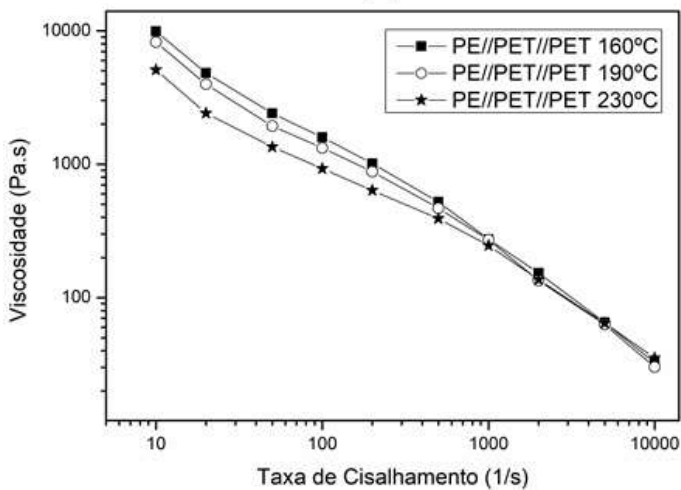
A Figura 17 apresenta as propriedades reológicas no estado fundido dos polímeros, observados nas temperaturas de 160°C, 190°C e 230°C. Conforme esperado, observa-se que, em baixas taxas de cisalhamento e com o aumento de temperatura, ocorre uma redução na viscosidade dos polímeros. Segundo Cruz et al. (2008) quanto maior a temperatura, ocorre uma redução na intensidade das ligações intermoleculares, permitindo um aumento da mobilidade das macromoléculas devido à vibração das cadeias poliméricas, e com isso aumentando o volume livre, reduzindo o atrito e consequentemente a viscosidade do material. A baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade de ambos os polímeros apresenta uma discreta alteração com o aumento da temperatura, contudo a viscosidade do resíduo polimérico de PE//PET Met//PET a 230°C é maior quando comparado ao resíduo de PE//PE na mesma temperatura. Este fato pode ser decorrente do PET não estar fundido, e atuar como reforço, dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas, o que impacta em um acréscimo da viscosidade na matriz polimérica.

Em taxas de cisalhamento acima de 1000 s⁻¹, observa-se que as viscosidades dos diferentes polímeros tendem a se igualar nas três temperaturas testadas.

Figura 17 - Reologia Capilar dos resíduos poliméricos de (a) PE//PE e (b) PE//PET Met//PET em diferentes temperaturas.



(a)



(b)

Fonte: Do autor, 2020.

5.1.3 Caracterização dos Compósitos

A Tabela 4 apresenta os resultados de densidade e teor de vazios da: ADF, polímeros e respectivos compósitos. Observa-se que a densidade dos polímeros corrobora com os estudos de Hagggar e Hatow (2009) enquanto a densidade da ADF ($2,65 \pm 0,01$) está de acordo com o valor encontrado por Martin et al. (2016) que citam que a densidade da ADF sem tratamento é de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$. Conforme esperado, é observado um aumento gradativo da densidade nos compósitos com o aumento do teor de ADF, devido a maior densidade em relação ao polímero. Hagggar e Hatow (2009) também destacam que ao reforçar os polímeros com ADF, a densidade dos compósitos tende a aumentar gradativamente com a inserção da ADF nas amostras.

Tabela 4 - Densidade e teor de vazios da ADF, polímeros e respectivos compósitos.

| Amostras | Densidade experimental (g.cm^{-3}) | Densidade teórica (g.cm^{-3}) | Teor de Vazios (%) |
|----------------------|---|--|--------------------|
| ADF | $2,65 \pm 0,01$ | - | - |
| PE//PE | $0,95 \pm 0,29$ | - | - |
| PE//PE 30% | $1,21 \pm 0,69$ | 1,46 | 17,06 |
| PE//PE 50% | $1,38 \pm 0,79$ | 1,80 | 23,30 |
| PE//PE 70% | $1,72 \pm 0,17$ | 2,14 | 20,17 |
| PE//PET Met//PET | $0,93 \pm 0,34$ | - | - |
| PE//PET Met//PET 30% | $1,18 \pm 0,17$ | 1,45 | 18,66 |
| PE//PET Met//PET 50% | $1,43 \pm 1,09$ | 1,79 | 20,09 |
| PE//PET Met//PET 70% | $1,73 \pm 1,05$ | 2,13 | 19,00 |

Fonte: Do autor, 2020.

Com o aumento do teor de ADF é observado um aumento gradativo no teor de vazios. O aumento do teor de carga dificulta o revestimento e a molhabilidade das partículas pela matriz polimérica, resultando na presença de maior quantidade de espaços vazios na interface da ADF com o polímero. Teores elevados de ADF resultam na formação de aglomerados de partículas e também possivelmente em função da moderada compatibilidade entre as fases podem acarretar na formação de maior teor de vazios. Em seu trabalho, Chand et al. (1987) relatam que um aumento na fração de adição promove mais regiões de

interfaces e cavidades no compósito, tendendo a reduzir a resistência à flexão com o aumento do conteúdo no compósito.

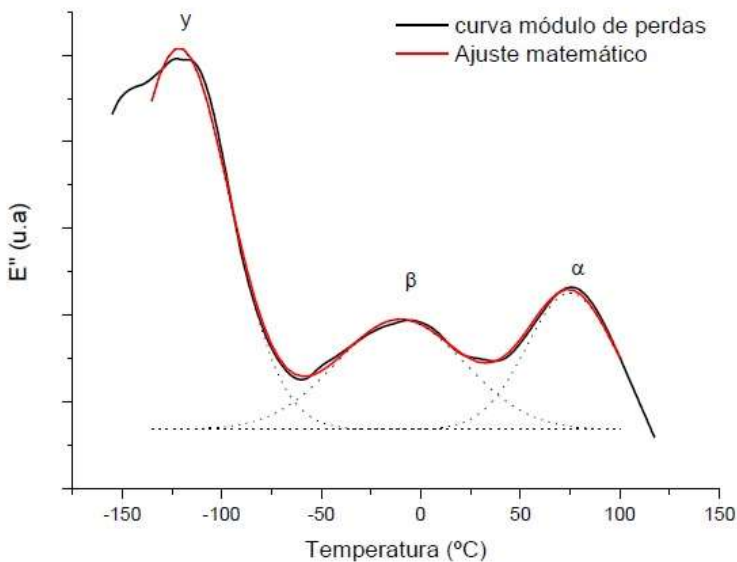
Como consequência da utilização de resíduos de polietileno, na forma de filmes, a matriz polimérica possui alta viscosidade (baixa índice de fluidez), o que resulta numa maior dificuldade de molhabilidade dos grãos de ADF durante o processamento.

A Figura 19 apresenta os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) do polímero e dos compósitos, no qual são apresentados os dados para o módulo de armazenamento, módulo de perda e tg delta. Por meio da análise de DMA são analisadas as relaxações moleculares associadas à mudanças conformacionais e as deformações macroscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. As principais relaxações observadas em polietilenos são transições termodinâmicas de segunda ordem, denominadas α , β e γ (RICHART, 2013; MOLEFI, 2010; MUNARO e AKCELRUD, 2008).

Segundo Akcelrud (2007) uma transição termodinâmica de primeira ordem pode ser classificada quando ocorre uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre de Gibbs e em sistemas poliméricos é indicada por uma descontinuidade no volume. Uma descontinuidade na curva de volume em função da temperatura (à pressão constante) ou de volume em função da pressão à temperatura constante caracteriza a ocorrência de transição termodinâmica de segunda ordem.

Segundo Munaro e Akcelrud (2008) a transição γ , normalmente observada em polietilenos na faixa de temperaturas de -150 a -120, está associada aos movimentos moleculares de curto alcance na fase amorfa. A transição β , está relacionada ao relaxamento das moléculas localizadas na região interfacial e a transição α ao movimento das cadeias dentro das lamelas cristalinas. A Figura 18 apresenta a representação da localização das transições secundárias, observadas por DMA em uma amostra de polietileno.

Figura 18 - Representação das transições de segunda ordem para polietilenos, observadas no módulo de perda.



Fonte: adaptado de Richart, 2013.

Na Figura 19a, apresenta o módulo de armazenamento em função da temperatura, no qual observa-se que o valor do módulo de armazenamento tende a diminuir com o aumento da temperatura em todas as amostras, com comportamento similar, sendo que este efeito é mais pronunciado na região próxima a 0°C . Segundo Molefi et al (2009) esse efeito está associado ao relaxamento nas cadeias poliméricas devido a uma mobilidade maior entre elas. Em contrapartida, o valor do módulo de armazenamento aumenta com o aumento do teor da ADF no compósito. Provavelmente, esse efeito pode estar atrelado ao aumento de rigidez da matriz devido ao efeito de reforço transmitido pela incorporação da ADF em ambas as composições dos compósitos. Estes resultados estão alinhados com os resultados a serem observados na análise de resistência à tração, apresentados na Tabela 6, onde o módulo elástico tende a aumentar com o aumento do teor de ADF nas composições.

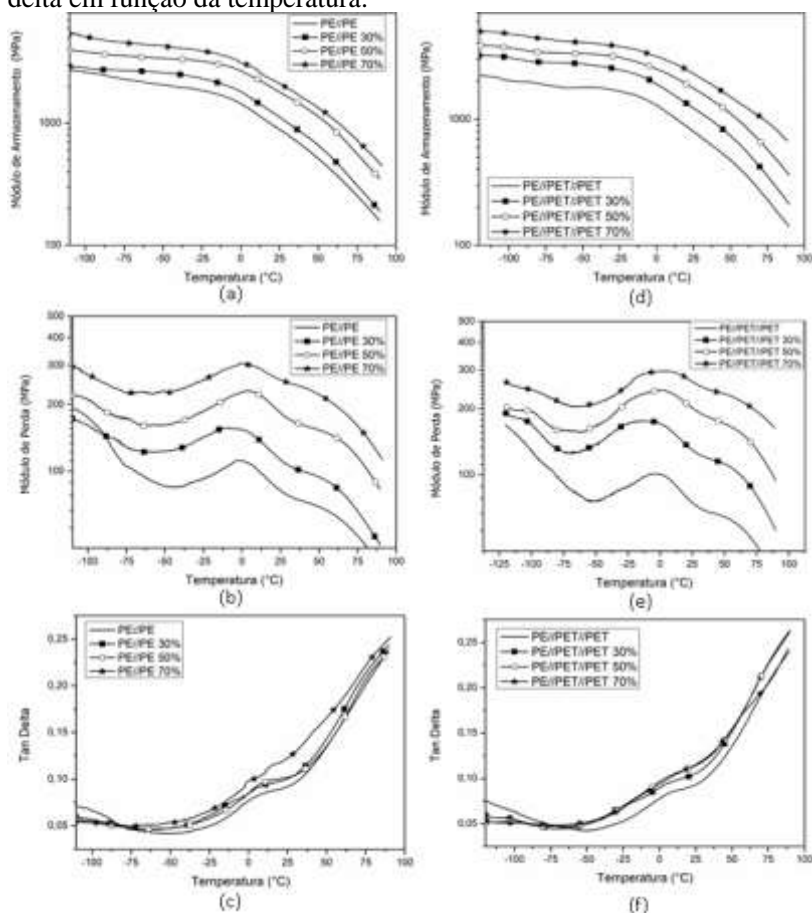
As Figuras 19b e 19e apresentam o módulo de perda em função da temperatura para os diferentes compósitos estudados. Para todas as amostras analisadas, foram identificadas as transições de segunda ordem, características dos polietilenos em: abaixo de -100 (transição γ), próximo

0°C (transição β), próximo a 56°C (transição α). A intensidade deste evento é mais pronunciada nos compósitos em comparação ao polímero puro, uma vez que as cadeias poliméricas possuem maior restrição imposta pela presença das cargas e a cristalinidade também tende a aumentar com o aumento de ADF. Observa-se que a incorporação da ADF promoveu um aumento do módulo de perda quando comparado à matriz polimérica. O maior módulo de perda implica em uma baixa recuperação elástica, e que pode estar atrelada à maior rigidez destes materiais. Segundo Firmino et al. (2017) e Poletto (2015), o aumento no módulo de perda dos compósitos mostra que os mesmos têm melhor habilidade para dissipar a energia vibracional na forma de calor do que a matriz pura. Carvalho et al. (2014) e Molefi et al. (2010) ainda mencionam que o aumento no módulo de perda significa maior restrição na mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente menor deformação elástica, que está associada à maior rigidez dos compósitos devido à presença de cargas.

As Figuras 19c e 19f apresentam os valores de tg delta em função da temperatura para os polímeros PE//PE e PE//PET Met//PET e seus respectivos compósitos. O tg delta (ou fator de amortecimento), é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento e fornece informações sobre as contribuições relativas dos componentes viscosos e elásticos dos materiais viscoelásticos (MOLEFI, 2010). Observa-se que um aumento nos valores da delta com a adição de ADF na matriz polimérica, o que significa que houve uma redução na capacidade de amortecimento dos compósitos. Autores como Wang et al. (1998) e Liu e Wang (2007) citam que este aumento na delta é decorrente da redução da limitação na mobilidade dos segmentos das cadeias da matriz polimérica e a diminuição do volume livre da fase amorfa viscoelástica da matriz, devido a maior interação entre as partículas e o polímero e conseqüente dissipação de energia.

Figura 19 - Termograma do polímero sem carga e do compósito de PE//PE (a) módulo de armazenamento (b) módulo de perda (c) tg delta em função da temperatura do polímero e do compósitos de PE//PET

Met//PET (d) módulo de armazenamento (e) módulo de perda e da (f) tg delta em função da temperatura.

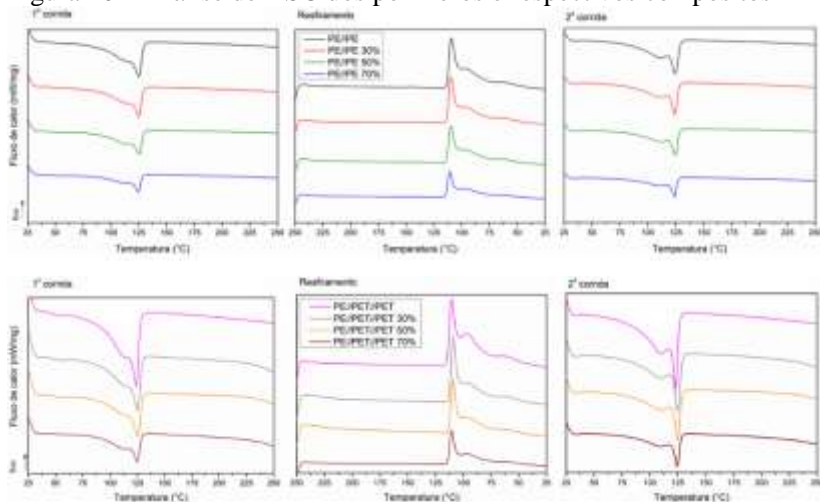


Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 20 apresenta os termogramas obtidos por DSC dos polímeros com e sem carga. Observa-se que as amostras apresentam um comportamento térmico similar, o que indica que a presença da ADF não altera significativamente as temperaturas de transição (fusão e cristalização) do polímero. A temperatura de fusão (T_m) observada em todas as amostras encontra-se aproximadamente em 124°C (observado na 1ª e 2ª corrida) e a temperatura de cristalização em 110°C. Na fusão, também é observada a presença de um segundo evento térmico, próximo

a 110°C, que provavelmente está associado à presença de diferentes tipos de polietilenos presentes na composição das blendas utilizadas, uma vez que estes resíduos de filmes são compostos por diferentes polímeros, como o LDPE, LLDPE e HDPE. Resultados similares também foram reportados por Uehara et al. (2015), que atribuem este segundo evento na fusão de polietilenos à presença de diferentes composições de polietilenos, bem como pela presença de cristais de diferentes tamanhos, o que ocasionam uma maior amplitude na faixa da temperatura de fusão.

Figura 20 - Análise de DSC dos polímeros e respectivos compósitos



Fonte: Do autor, 2020.

Observando os dados experimentais apresentados na Tabela 5, que reporta os valores obtidos da análise de DSC, é possível observar que a presença da ADF promove um decréscimo na entalpia de fusão, devido à presença de menor teor de polímero com o aumento do teor, porém, observa-se um aumento no teor de cristalinidade das amostras com o aumento do teor. Este fenômeno possivelmente pode estar associado ao fato de que, cargas em geral tendem a atuar como agentes de nucleação (LIMA, 2007) o que favorece este aumento no teor de cristalinidade dos compósitos com aumento do teor de ADF. Segundo Rabello, além de atuarem como reforço em materiais poliméricos, podem atuar como agentes nucleantes, favorecendo a nucleação heterogênea em polímeros através da redução da energia crítica para formação de cristais. A formação de núcleos estáveis de solidificação ou cristalização por

nucleação heterogênea provoca a formação de um maior número de núcleos formados, uma maior velocidade de cristalização e uma maior temperatura de cristalização. O grau de cristalização pode também ser aumentado pela formação de cristais menores.

Segundo Dalpiaz (2006) para os agentes nucleantes inorgânicos, como cargas minerais, acredita-se que uma maior compatibilidade e molhabilidade do polímero pode favorecer a nucleação, bem como o fato de que precisariam apresentar tamanho médio de partículas menor que 10 micrometros para um efeito positivo de cristalização heterogênea. No presente estudo, as cargas utilizadas apresentam tamanho de partícula superior ao reportado, porém devido ao alto teor utilizado nas composições, implica na diminuição da fração de polímero, bom como menor espessura de fração de polímero, o que favorece uma nucleação mais rápida.

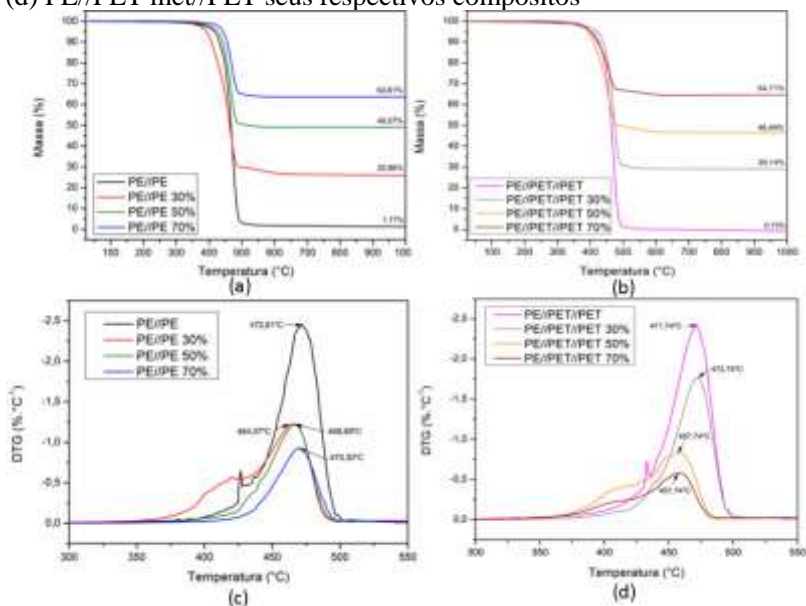
Tabela 5 - Valores obtidos a partir da análise de DSC

| Amostra | 1ª corrida | | Resf. | | 2ª corrida | | |
|-----------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | T _f (°C) | ΔH _f (J/g) | T _c (°C) | ΔH _c (J/g) | T _f (°C) | ΔH _f (J/g) | X _c (%) |
| PE//PE | 125,3 | 96,13 | 109,4 | 76,50 | 124,0 | 102,9 | 35,10 |
| PE//PE 30% | 125,2 | 80,69 | 109,7 | 62,55 | 124,0 | 84,90 | 41,40 |
| PE//PE 50% | 125,5 | 65,38 | 109,7 | 53,90 | 124,6 | 72,14 | 49,24 |
| PE//PE 70% | 124,8 | 43,59 | 110,9 | 35,50 | 124,0 | 47,20 | 53,70 |
| PE//PET//PET | 124,0 | 100,7 | 110,6 | 79,11 | 123,3 | 110,2 | 37,60 |
| PE//PET//PET 30% | 125,3 | 71,1 | 109,2 | 57,88 | 124,8 | 76,60 | 37,34 |
| PE//PET//PET 50% | 125,6 | 56,23 | 109,3 | 48,13 | 125,2 | 62,90 | 42,94 |
| PE//PET//PET 70% | 124,9 | 36,08 | 110,5 | 11,66 | 124,3 | 39,50 | 44,94 |

Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 21 apresenta as propriedades térmicas de TG e da DTG dos polímeros e seus respectivos compósitos.

Figura 21 - TG do (a) PE//PE (b) PE//PET met//PET e DTG do (c) PE//PE (d) PE//PET met//PET seus respectivos compósitos

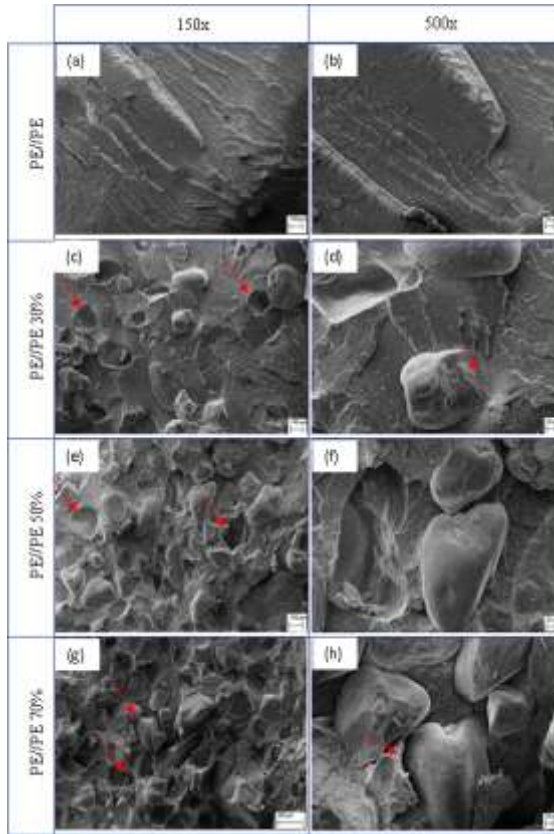


Fonte: Do autor, 2020.

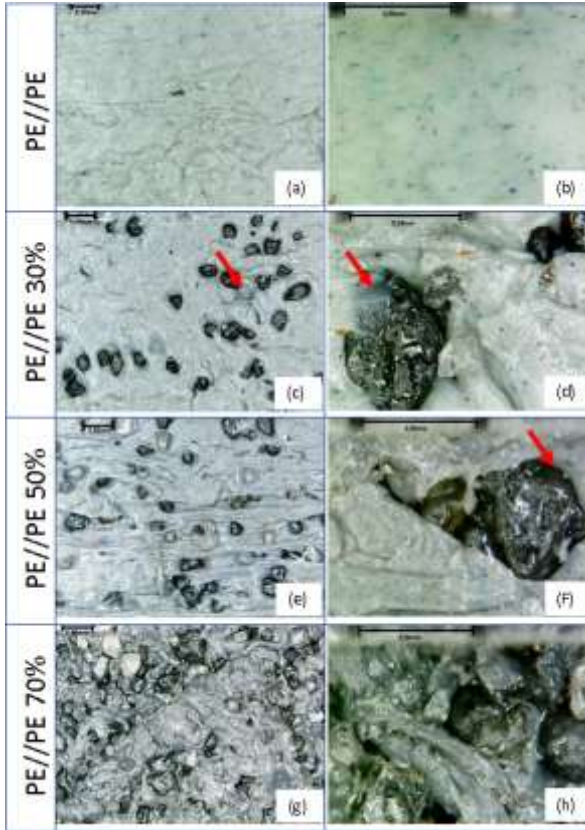
Nas Figuras 21a e 21b observa-se que tanto o PE//PE quanto o PE//PET Met//PET e seus respectivos compósitos, apresentam um perfil termogravimétrico bastante similar. A temperatura de início e fim da degradação para ambos materiais iniciam em 350°C até 500°C respectivamente, com máxima intensidade de reação em aproximadamente 460°C. Nesse intervalo de temperatura, os polímeros são os que mais perdem massa, chegando a 98,83% de perda de sua massa inicial para o PE//PE e 99,27% para o PE//PET Met//PET, que está relacionado à degradação térmica das matrizes poliméricas. A temperatura de máxima intensidade de reação de decomposição dos polímeros, observada no pico da curva DTG, é de 472,81°C para o PE//PE e 471,74°C para o PE//PET Met//PET e possuem maior taxa de degradação quando comparados aos respectivos compósitos. À medida que o teor de ADF é incorporado nos polímeros, observa-se que sua massa residual aumenta e sua taxa de degradação reduz, fato este explicado na Figura 16 que demonstra que a ADF não degrada na temperatura máxima utilizada.

As Figuras 22 e 23 apresentam as micrografias obtidas por MEV (na região da fratura) e MO respectivamente das amostras PE//PE e PE//PET Met//PET sem carga e respectivos compósitos. Os polímeros apresentam uma superfície homogênea, característica de boa compatibilidade entre os polímeros presentes na blenda. Ao adicionar ADF nas respectivas matrizes, observa-se a presença de partículas bem aderidas na matriz polimérica, assim como alguns vazios ocasionados pelo arrancamento da ADF, conforme indicado nas setas, indicando uma adesão moderada na matriz. Com o aumento do teor de reforço nos respectivos compósitos, esses comportamentos tornam-se mais evidentes, conforme evidenciado nas Figuras 22a(e) e 22a(g). Também observam-se espaços vazios entre a ADF e a matriz devido à diferença na energia superficial entre elas, evidenciado nas Figuras 22a(h) e 22b(f).

Figura 22 - (1) MEV (2) MO do polímero PE//PE sem carga e respectivos compósitos



(1)

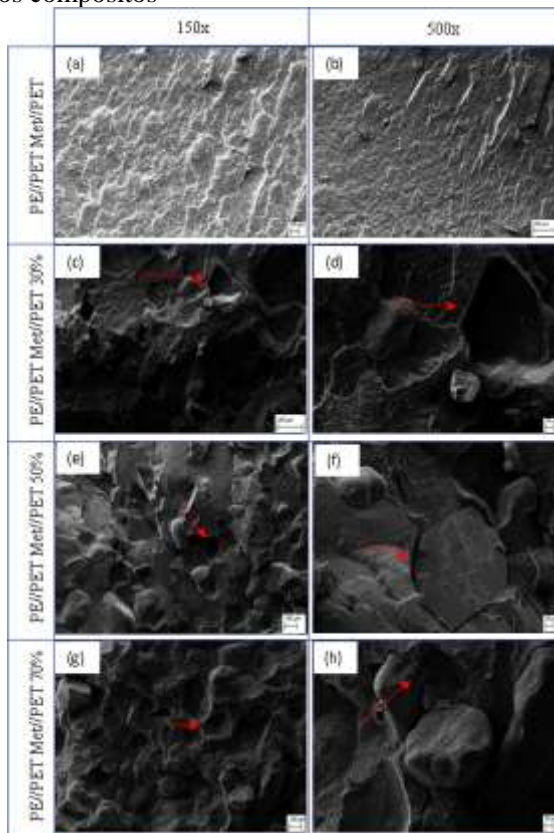


(2)

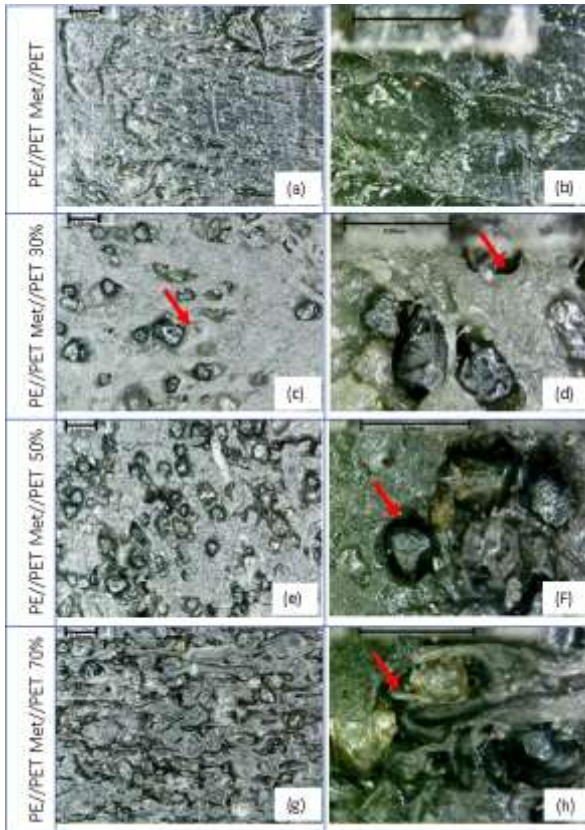
Fonte: Do autor, 2020.

O mesmo comportamento é observado para as amostras cuja matriz é PE//PET Met//PET. O aumento de reforço nos compósitos proporciona maior teor de vazios (indicados pelas setas da Figura a e b), conforme também já evidenciado na Tabela 4. Observa-se a interface entre o reforço e a matriz (Figura 23a(f)(h), causa fragilidade na deformação do compósito, o que irá corroborar resultados obtidos nos ensaios mecânicos a ser apresentados na sequência.

Figura 23 - (a) MEV (b) MO do polímero PE//PET Met//PET sem reforço e respectivos compósitos



(a)



(b)

Fonte: Do autor, 2020.

Segundo Gwon et al. (2010), as propriedades mecânicas dos compósitos são influenciadas principalmente pela adesão interfacial entre a carga e o polímero da matriz: quanto maior a adesão entre estes, maior a homogeneidade e propriedades mecânicas dos compósitos.

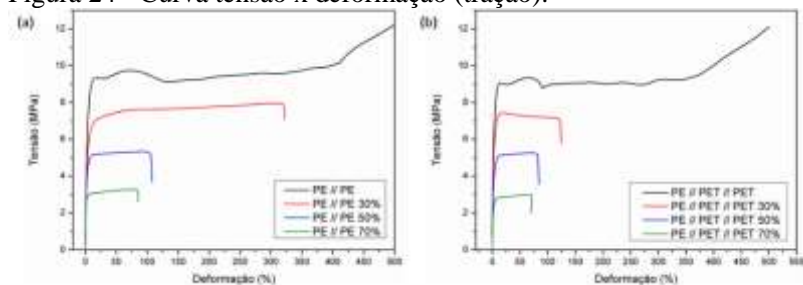
Os resultados dos ensaios de resistência à flexão e tração dos polímeros e dos compósitos são apresentados na Tabela 6 e o comportamento da curva de tensão por deformação, no ensaio de tração é apresentado na Figura 24.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos polímeros sem adição e dos compósitos.

| Amostra | Tensão Máxima de Flexão (MPa) | Tensão Máxima de Tração (MPa) | Deformação (%) | Módulo elástico (MPa) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|
| PE//PE | 13,49 ± 0,57 | 12,51 ± 0,38 | >500,0 | 211 |
| PE//PE 30% | 11,76 ± 0,56 | 7,77 ± 0,56 | 356,4 ± 37,41 | 215 |
| PE//PE 50% | 10,35 ± 0,60 | 6,47 ± 0,20 | 143,0 ± 21,42 | 324 |
| PE//PE 70% | 9,74 ± 0,87 | 3,74 ± 0,96 | 111,9 ± 12,20 | 392 |
| PE//PET//PET | 13,26 ± 0,91 | 10,89 ± 0,72 | 487,3 ± 12,71 | 185 |
| PE//PET//PET 30% | 12,48 ± 0,70 | 7,33 ± 0,15 | 137,9 ± 14,78 | 214 |
| PE//PET//PET 50% | 11,49 ± 1,06 | 5,26 ± 0,11 | 088,5 ± 11,38 | 242 |
| PE//PET//PET 70% | 8,66 ± 0,45 | 3,15 ± 0,14 | 75,2 ± 9,61 | 281 |

Fonte: Do autor, 2020.

Figura 24 - Curva tensão x deformação (tração).



Fonte: Do autor, 2020.

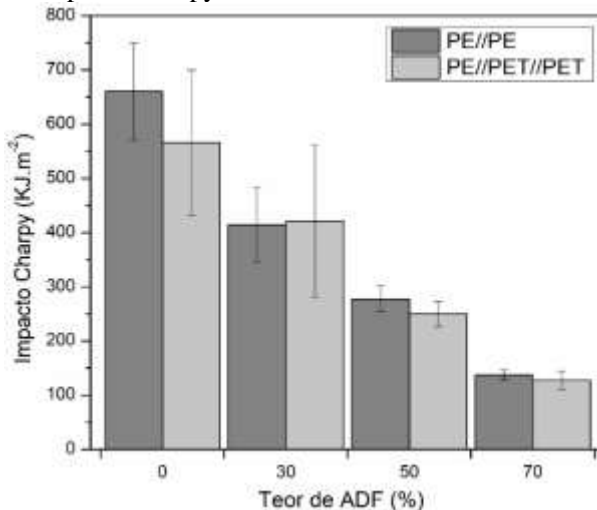
Observa-se que para os polímeros, quando comparados aos respectivos compósitos, apresentam maiores valores de resistência à flexão e tensão, bem como de deformação. Líbano et al. (2019) mencionam que compósitos que possuem uma alta quantidade inorgânica (maior que 10% em peso), podem ter como consequência um aumento de rigidez e perdas nas propriedades de alongamento e tenacidade.

Conforme observado na Tabela 6 e Figura 24, observa-se que no ensaio de resistência à tração há uma tendência de redução nos valores de flexão, na resistência à tração e deformação com o aumento do teor de ADF, observado em ambas as composições (PE//PE e PE//PET Met//PET). Esta variação pode ser explicada pela baixa compatibilidade entre carga e matriz, conforme observado nas micrografias apresentadas

na Figura 22 e 23. Quando adiciona-se à matriz polimérica, estas agem reduzindo a mobilidade da cadeia acarretando em uma redução do alongamento na ruptura. Nurshamila et al. (2012) e Santiago et al. (2011) mencionam que, com a baixa compatibilidade, a tensão não pode ser eficientemente transferida através da interface carga e matriz e com o aumento da carga, a transferência de tensão torna-se cada vez mais fraca à medida que a adesão entre a carga e a matriz diminuí, resultando em um comportamento frágil do compósito. Este fator também pode estar associado a aumento da rigidez atribuída à presença de carga que, segundo Santiago et al. (2011) e Sam et al. (2009) restringe a mobilidade da cadeia polimérica, e consequentemente o aumento no módulo de tração, conforme observa-se nos resultados da Tabela 6. Segundo Supri et al. (2011), o módulo do compósito corresponde às propriedades intrínsecas da carga, onde esta pode exibir sua alta rigidez. Esses resultados corroboram com o trabalho de Hagggar e Hatow (2009), onde demonstram que a partir de 10% de reforço, há uma redução na resistência à tração dos compósitos termoplásticos reforçados com ADF.

Na Figura 25 são apresentados os resultados de resistência ao impacto Charpy, dos polímeros sem cargas e dos compósitos. Observa-se que os polímeros sem carga PE//PE e PE//PET Met//PET, apresentaram uma média de resistência ao impacto no valor de $660 \pm 90 \text{ kJ.m}^{-2}$ e $566 \pm 134 \text{ kJ.m}^{-2}$ respectivamente.

Figura 25 - Impacto Charpy das amostras analisadas



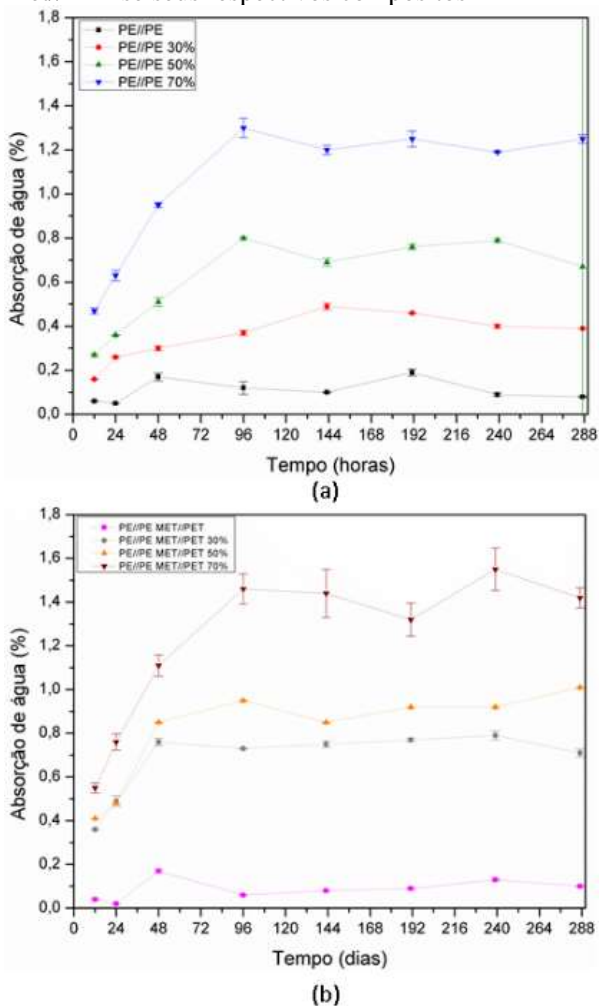
Fonte: Do autor, 2020.

Observa-se que a inclusão de ADF, influencia diretamente na resistência ao impacto dos compostos, ou seja, a absorção de energia reduz, logo, rompe com mais facilidade, tornando um material mais rígido e, portando, diminuindo sua tenacidade à medida que é incorporada a ADF ao polímero. Segundo Nurshamila et al. (2012), a má ligação interfacial induz microespaços entre o material de enchimento (carga) e o polímero da matriz, causando numerosas microfissuras que quando submetida ao impacto, induzem facilmente a propagação de trincas e diminuem a resistência ao impacto dos compósitos.

A Figura 26 apresenta as curvas de absorção de água por imersão realizadas nos polímeros sem carga e nos compósitos reforçados com ADF. Observa-se que todas as amostras absorvem água com o tempo até a saturação, embora a taxa de absorção e o tempo de saturação seja diferente para cada uma delas. Os polímeros sem carga, apresentam baixa absorção devido sua natureza hidrofóbica. A adição de ADF nos compósitos indica que a água possui mais facilidade de penetrar e fica depositada na interface polímero e carga, assim, quanto mais carga, maior o teor de vazios para serem preenchidos com água.

Pode-se verificar que o comportamento dos polímeros PE//PE e PE//PET Met//PET sem carga são similares. Após 48h os respectivos materiais absorveram até 0,17% da respectiva massa, maior absorção ao longo da análise. Este fato está associado ao acondicionamento da água nas lacunas existentes entre diferentes polímeros da matriz. A absorção de água reduz até 96 h e após este período tem uma tendência a estabilizar em ~0,15 % e ~0,20 % a mais para os polímeros PE//PET Met//PET e PE//PE respectivamente.

Figura 26 - Absorção de água dos polímeros sem cargas (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET se seus respectivos compósitos



Fonte: Do autor, 2020.

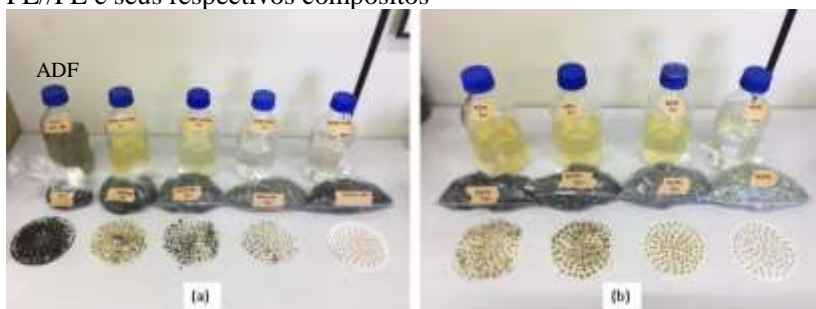
Quando avalia-se os compósitos dos polímeros PE//PE Met//PET, observa-se que a absorção ocorre até 96h onde sofrem uma redução de absorção e após, seguem o mesmo comportamento do polímero sem carga. Este fato pode estar associado a maior quantidade de lacunas existentes na matriz oriundas da presença de ADF e da má

homogeneização com o PET da estrutura. Contudo, os resultados mostram que os valores máximos de teor de água aumentam à medida que o percentual de ADF também aumenta e tendem a estabilizar quando ocorre a saturação ao longo dos dias.

5.2 ECOTOXICIDADE

Com objetivo de avaliar os efeitos que a ADF, quando em contato com o meio ambiente, pode ter sobre indivíduos, população e comunidade de organismos, foram realizadas análises de Ecotoxicidade. A Figura 27 apresenta a imagem fotográfica dos extratos solubilizados dos polímeros sem carga e compósitos após o ensaio de solubilização e filtração. O pH observado em todos os extratos solubilizados é 5, valor este que corrobora com o estudo de Siddique (2011), no qual relata que, dependendo do aglutinante e tipo de metal fundido o pH pode variar de 4 a 8. Estes extratos solubilizados foram caracterizados por FTIR e utilizados para análise de Ecotoxicidade. Observa-se que a inclusão de ADF aos compósitos proporciona uma acentuada coloração amarelada aos extratos solubilizados e que essa coloração intensifica com o aumento do % de ADF entre os compósitos. Segundo Correia (2015) e Chegatti (2004) essa coloração está associado à presença do Ferro na composição da ADF e que quanto maior o percentual de ADF na amostra, mais intensa é a tonalidade observada.

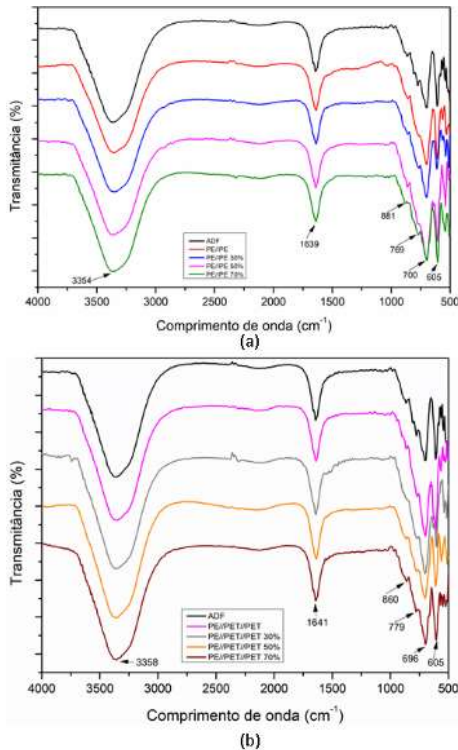
Figura 27 - Extratos solubilizados da (a) ADF, PE//PET Met//PET (b) PE//PE e seus respectivos compósitos



Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 28 apresenta o espectro, obtido por FTIR, dos polímeros (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET sem cargas e seus respectivos compósitos, destacando as principais bandas.

Figura 28 - FTIR do extrato solubilizado (líquido) da ADF, dos polímeros (a) PE//PE (b) PE//PET Met//PET sem carga e seus respectivos compósitos



Fonte: Do autor, 2020.

Observa-se que os espectros de FTIR da ADF, dos polímeros PE//PE e PE//PET Met//PET sem carga e seus respectivos compósitos apresentam um perfil muito similar. Bandas de absorção em números de onda na região de 3350cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ para todas as amostras são características de ligações O-H, conforme evidenciado por Maréchal (2011). As bandas observadas nos espectros dos componentes solubilizados são atribuídas à água, e nenhuma variação orgânica significativa foi detectada.

A Tabela 7 apresenta os resultados do ensaio de ecotoxicidade utilizando *Artemia Salina* como bioindicador.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade utilizando *Artemia Salina*

| | Resíduo Plástico Laminado (%) | ADF (%) | Número indivíduos expostos | Número indivíduos vivos |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| PE//PET | 100 | - | 10 | 5 |
| Met//PET | 70 | 30 | 10 | 5 |
| | 50 | 50 | 10 | 4 |
| | 30 | 70 | 10 | 5 |
| | 100 | - | 10 | 7 |
| PE//PE | 70 | 30 | 10 | 5 |
| | 50 | 50 | 10 | 5 |
| | 30 | 70 | 10 | 7 |
| | 100 | - | 10 | 4 |
| ADF | - | 100 | 10 | 4 |
| Controle Negativo (água) | | | 10 | 9 |

Fonte: Do autor, 2020.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, pode-se observar que para a amostra de ADF, apenas 40% dos organismos testados apresentaram mobilidade ao final de 48h, ou seja 60% dos organismos morreram. Estudos recentes indicam que quando este mesmo resíduo é utilizado em proporções menores e misturados com outros materiais, a toxicidade pode ser menor. (MAIA, 2017), conforme evidenciado nesse trabalho, onde compósitos com menores teores de ADF, tendem a reduzir o número de indivíduos sem mobilidade.

Para determinar a toxicidade das amostras em ambientes terrestres foram realizados ensaios com *Lattuca sativa L* e *Allium cepa*. Os resultados obtidos para os ensaios de toxicidade utilizando *Lattuca sativa L* expostas aos extratos solubilizados obtidos no ensaio de solubilização da ADF, polímeros sem carga e os respectivos compósitos são demonstrados na Tabela 8. De acordo com os resultados da Tabela 8, pode-se observar que a amostra de controle obteve 100% das sementes germinadas (IG) enquanto que a amostra com ADF teve apenas 39% de germinação, ou seja, o resíduo atua de maneira negativa no crescimento das plantas quando comparado com as sementes acondicionadas pela solução controle.

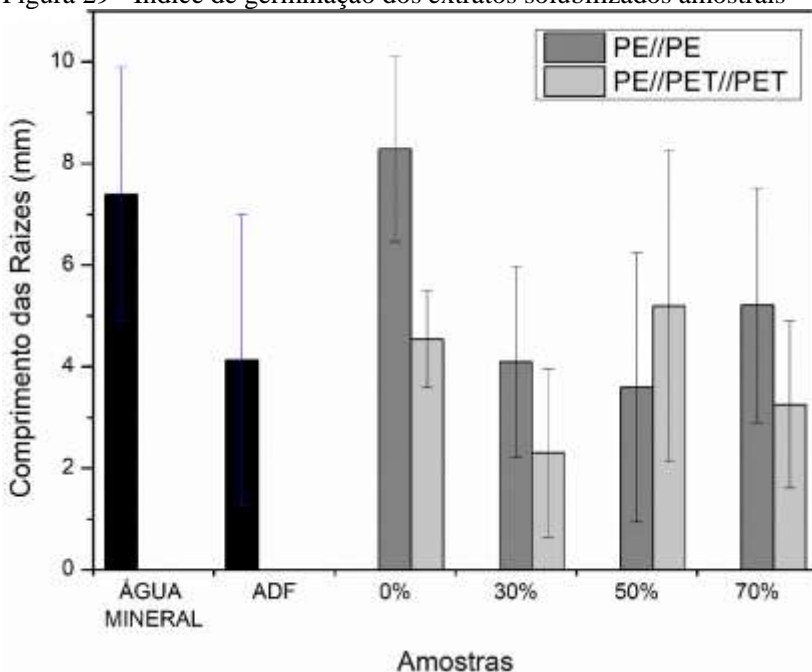
Tabela 8 - Resultados dos ensaios utilizando *Lattuca sativa L*

| | Resíduo Plástico Laminado (%) | ADF (%) | Comprimento médio da raiz (mm) | ICR | IG (%) |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------|------------|---------------|
| PE//PET | 100 | - | 4,54±0,95 | 0,61 | 61,43 |
| Met//PET | 70 | 30 | 2,30±1,65 | 0,31 | 21,84 |
| | 50 | 50 | 5,19±3,07 | 0,70 | 56,19 |
| | 30 | 70 | 3,25±1,64 | 0,44 | 39,54 |
| | 100 | - | 8,28±1,82 | 1,12 | 112,02 |
| PE//PE | 70 | 30 | 4,09±1,88 | 0,55 | 49,83 |
| | 50 | 50 | 3,59±2,65 | 0,49 | 43,70 |
| | 30 | 70 | 5,21±2,31 | 0,71 | 70,52 |
| | 100 | - | 4,13±2,87 | 0,56 | 39,12 |
| ADF | - | 100 | 4,13±2,87 | 0,56 | 39,12 |
| Controle Negativo (água) | | | 7,39±2,50 | 1,00 | 100,00 |

Fonte: Do autor, 2020.

Observa-se que com o aumento do teor de ADF no polímero há uma tendência de redução no comprimento das raízes, ou seja, a ADF age inibindo o crescimento das mesmas. De acordo com Young et al. (2012), é considerada tóxica a amostra que inibe o crescimento das sementes com resultado de *IG* abaixo de 80% e taxas acima de 120% são consideradas estímulos de crescimento. Esses dados são demonstrados na Figura 29

Figura 29 - Índice de germinação dos extratos solubilizados amostrais



Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados obtidos para os ensaios de toxicidade utilizando *Allium cepa* expostas aos extratos solubilizados obtidos no ensaio de solubilização da ADF, polímeros sem carga e os respectivos compósitos são demonstrados na Tabela 9 e Figura 30. O controle negativo apresentou maior comprimento médio de raiz enquanto o teste com o resíduo apresenta redução no valor do comprimento, o que indica uma possível interferência no crescimento desta quando avaliada individualmente, demonstrando que há uma tendência na redução do comprimento das raízes quando presente em maior quantidade.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios utilizando *Allium cepa*

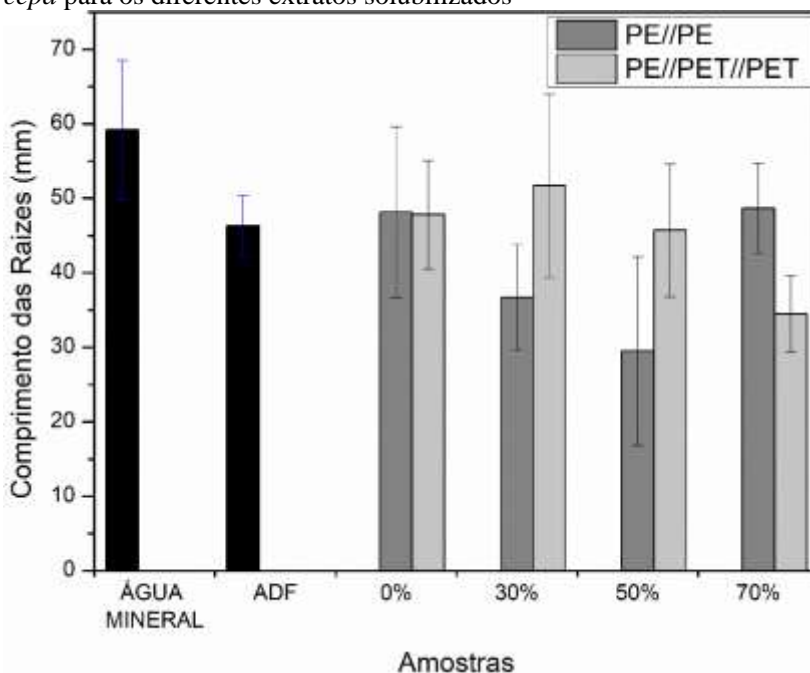
| | Resíduo Plástico Laminado (%) | ADF (%) | Comprimento médio da raiz (mm) | Quantidade (um) | Peso (g) |
|----------|-------------------------------|---------|--------------------------------|-----------------|----------|
| PE//PET | 100 | - | 47,83±7,29 | 18,50 | 0,21 |
| Met//PET | 70 | 30 | 51,70±12,3 | 20,83 | 0,33 |

| | | | | | |
|---------------------------------|-----|-----|-------------|-------|------|
| | 50 | 50 | 45,70±8,90 | 18,00 | 0,18 |
| | 30 | 70 | 34,50±5,09 | 18,17 | 0,18 |
| PE//PE | 100 | - | 48,17±11,47 | 15,00 | 0,22 |
| | 70 | 30 | 36,67±7,09 | 19,67 | 0,18 |
| | 50 | 50 | 29,50±12,67 | 12,17 | 0,16 |
| | 30 | 70 | 48,67±6,07 | 14,00 | 0,20 |
| ADF | - | 100 | 46,33±4,03 | 13,67 | 0,14 |
| Controle Negativo (água) | | | 59,17±9,37 | 22,17 | 0,28 |

Fonte: Do autor, 2020.

Quando compara-se o efeito da adição da ADF entre matrizes, observa-se que houve maior inibição no comprimento nos compósitos cuja matriz é PE//PE.

Figura 30 - Comprimento médio e desvio padrão das raízes de *Allium cepa* para os diferentes extratos solubilizados



Fonte: Do autor, 2020.

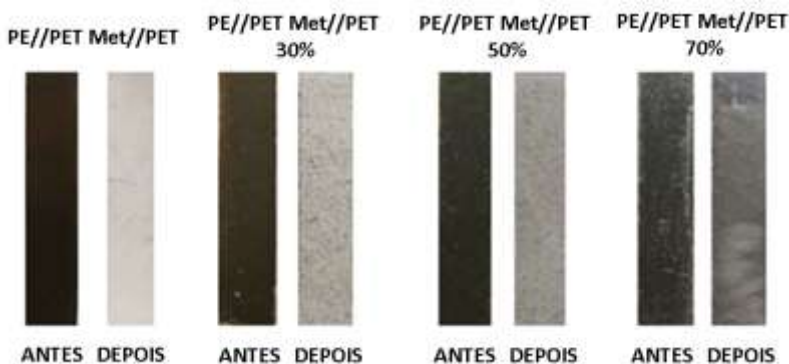
Em geral, os resultados dos testes de toxicidade tendem a variar consideravelmente, como pode ser observado nos resultados obtidos,

contudo, dentre os ensaios realizados, observa-se que o aumento no teor de ADF nos extratos solubilizados dos compósitos, proporciona maior mortalidade das *Artemias Salina* e inibe o crescimento das raízes de *Lattuca sativa L* e *Allium cepa*.

5.3 Avaliação do Intemperismo nas Propriedades dos Compósitos

A análise de envelhecimento acelerado foi realizada no polímero PE//PET Met//PET sem carga e nos seus respectivos compósitos, uma vez que os resultados analisados foram similares quando comparado ao polímero PE//PE sem carga e seus compósitos. A Figura 31 apresenta a imagem fotográfica dos CPs antes e depois da exposição à câmara de intemperismo. Observa-se nitidamente a alteração da cor (clareamento) nas amostras expostas ao intemperismo decorrente da oxidação sofrida.

Figura 31 – Imagem fotográfica dos CPs antes e após o envelhecimento acelerado

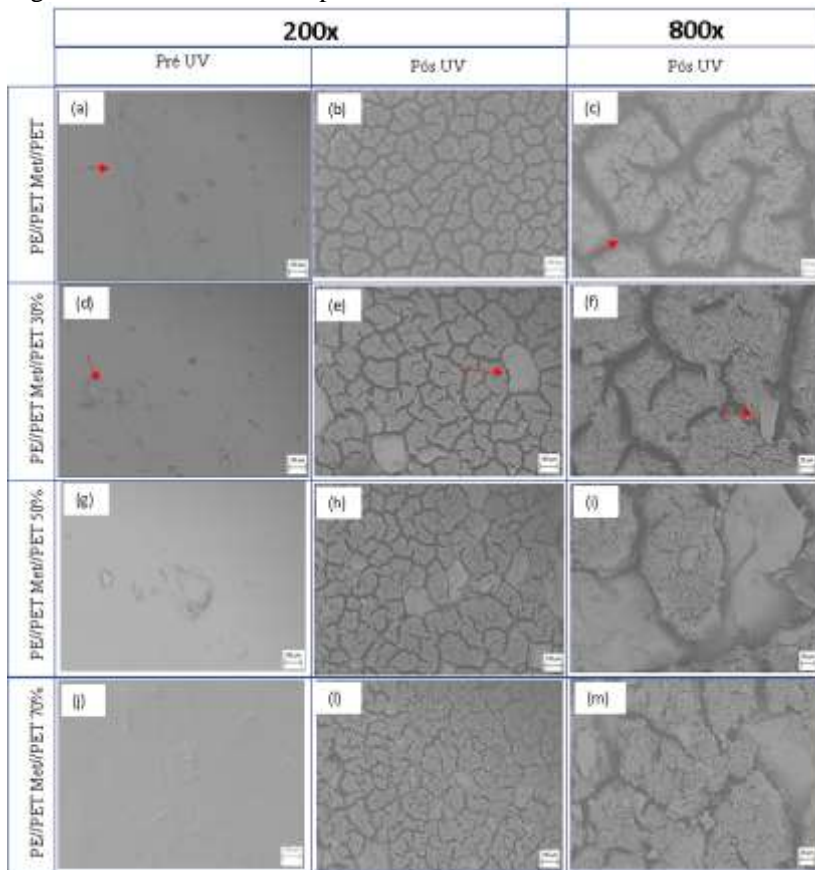


Fonte: Do autor, 2020.

Os efeitos físicos causados pela exposição à radiação UV foram verificados somente na superfície dos corpos-de-prova que ficaram diretamente expostos à incidência da radiação. A Figura 32 mostra as micrografias da superfície obtidas por MEV do PE//PET Met//PET sem carga e seus respectivos compósitos antes e depois do processo de degradação. Nas amostras pré UV observa-se uma superfície homogênea, com marcas superficiais do molde, conforme pode-se observar na Figura 32a, e a ADF na matriz polimérica, observada nas Figuras 32d e g. Após exposição UV, pode-se evidenciar sinais de degradação, constatada pela

presença de trincas na superfície da matriz, conforme observa-se na Figura 32c.

Figura 32 - MEV antes e depois do envelhecimento acelerado



Fonte: Do autor, 2020.

Os efeitos do envelhecimento acelerado na resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e resistência ao impacto do polímero sem carga e seus compósitos estão apresentados na Tabela 10 enquanto a Tabela 11 apresenta essas mesmas propriedades após a exposição UV. Observa-se que a resistência à tração não é influenciada significativamente com a exposição ao envelhecimento acelerado, uma vez que a degradação foi superficial. Contudo, a deformação reduz

significativamente nos compósitos após o envelhecimento. Isso se deve principalmente à rigidez fornecida pela reticulação da matriz polimérica e as rachaduras na superfície das amostras.

Tabela 10 - Resistência à tração dos polímeros sem carga e dos compósitos pré UV

| Amostra | Tensão Máxima de Tração (MPa) | Deformação (%) |
|-------------------------|--|---------------------------|
| PE//PET//PET | 10,89 ± 0,72 | 487,3±12,71 |
| PE//PET//PET 30% | 7,33 ± 0,15 | 137,9±14,78 |
| PE//PET//PET 50% | 5,26 ± 0,11 | 88,5±11,38 |
| PE//PET//PET 70% | 3,15± 0,14 | 75,2±9,61 |

Fonte: Do autor, 2020.

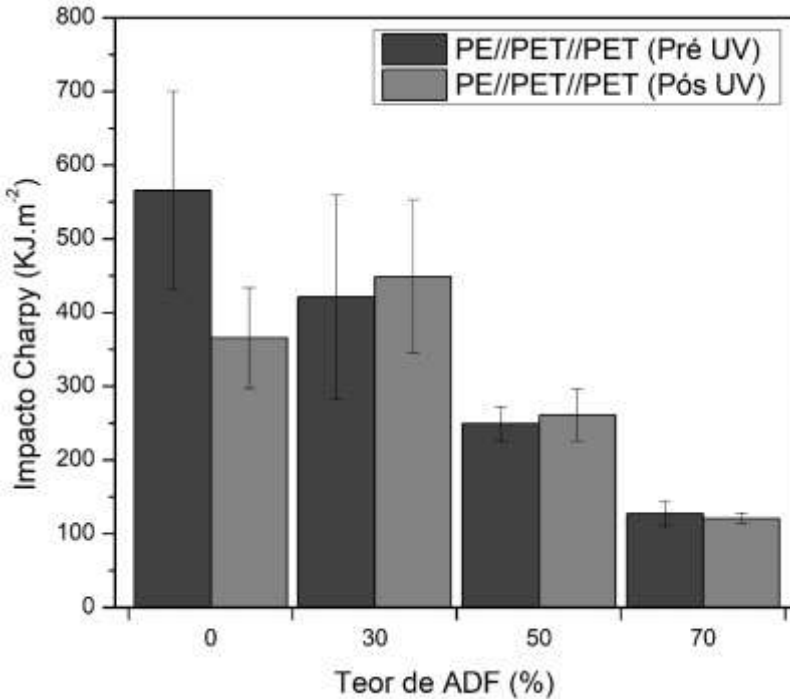
Tabela 11 - Resistência à tração dos polímeros sem carga e dos compósitos pós UV

| Amostra | Tensão Máxima de Tração (MPa) | Deformação (%) |
|-------------------------|--|---------------------------|
| PE//PET//PET | 10,28 ± 0,76 | 447,6±22,44 |
| PE//PET//PET 30% | 7,13± 1,10 | 66,73±17,03 |
| PE//PET//PET 50% | 5,00 ± 0,02 | 55,8±15,70 |
| PE//PET//PET 70% | 3,00± 0,05 | 23,0±11,94 |

Fonte: Do autor, 2020.

A resistência ao impacto do PE//PET Met//PET e dos compósitos antes e após o ensaio de envelhecimento está apresentada na Figura 34. Observa-se que a ação do UV é maior no polímero. A adição de ADF pode estar influenciando positivamente proporcionando um efeito barreira, reduzindo a velocidade de degradação e dessa forma retardando o efeito de degradação do material em câmara UV. Este comportamento é evidenciando quando compara-se os compósitos pré e pós UV, nos quais observa-se um leve aumento de resistência ao impacto nos compósitos após exposição UV. Souza (2016) observou o mesmo comportamento quando adiciona à matriz polimérica e as avalia após a exposição ao envelhecimento acelerado.

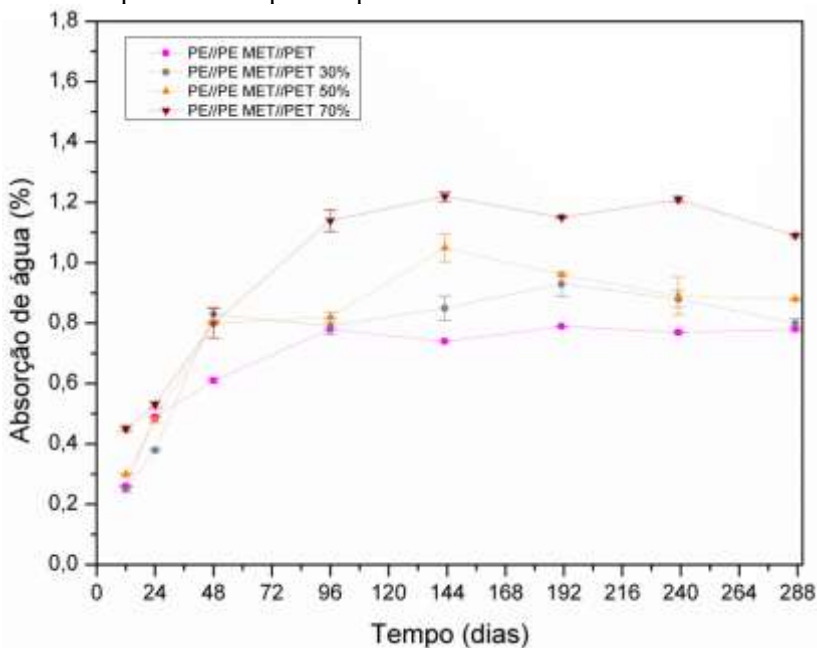
Figura 33 - Impacto Charpy antes e após análise de UV



Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 35 apresenta a absorção do polímero PE//PET Met//PET sem carga e respectivos compósitos após a exposição ao UV. Observa-se que o maior efeito de absorção decorrente da degradação, ocorreu no polímero. Este fator pode estar associado ao surgimento de trincas na superfície do polímero, facilitando a penetração da água e consequentemente a absorção. O mesmo efeito não é tão visível nos compósitos uma vez que a inclusão de ADF gerou vazios na matriz, possibilitando a penetração da água antes da exposição UV. O comportamento das amostras pre e pós UV são similares, ou seja, todas as amostras absorvem água com o tempo até a saturação.

Figura 34 - Absorção de água do polímero PE//PET Met//pet sem cargas se seus respectivos compósitos pós UV



Fonte: Do autor, 2020.

6 CONCLUSÃO

Foi possível através do trabalho proposto, obter compósitos de resíduos de filmes laminados de PE//PE e PE//PET Met//PET reforçados com 30, 50 e 70% em massa de areia descartada de fundição.

Caracterizou-se os resíduos de filmes poliméricos laminados e a areia descartada de fundição onde foi constatado que a ADF é composta de quartzo, com partículas irregulares que variam de 100 a 400 μ m, possui densidade de 2,65g/cm³ e quando submetida a temperaturas de até 1000°C, apresenta perda de massa de 1,68% relacionada com a decomposição dos compostos orgânicos. Na análise reológica dos resíduos poliméricos, foi observado que há redução na viscosidade dos resíduos poliméricos a baixas taxas de cisalhamento e com o aumento da temperatura. Com o aumento da taxa de cisalhamento, as viscosidades dos resíduos nas diferentes temperaturas se equalizam.

Com a adição da ADF a densidade dos compósitos e o teor de vazios aumentam, também observado pelas micrografias obtidas por MEV e MO, onde foram evidenciadas regiões com espaços vazios entre a ADF e a matriz, vazios ocasionados pelo arrancamento da ADF e regiões de interação interfacial moderada entre matriz e reforço.

As análises térmicas demonstram que não houve alteração significativa das temperaturas de transição com a adição de ADF na matriz, contudo a presença da ADF promove um decréscimo na entalpia de fusão e acréscimo no teor de cristalinidade dos compósitos, assim como no módulo de armazenamento e módulo de perda de todos os compósitos analisados. A temperatura de decomposição dos polímeros e seus respectivos compósitos manteve inalteradas, contudo os polímeros apresentam maior taxa de degradação que os compósitos.

Todos os compósitos apresentaram redução na resistência ao impacto, flexão, tração e deformação com o aumento da incorporação de ADF. Em contrapartida o módulo elástico aumentou, demonstrando que houve um acréscimo na rigidez do material.

As curvas de absorção de água demonstraram que todos os materiais absorvem água com o tempo até as respectivas saturações, contudo o teor de vazios ocasionados pela adição de ADF proporciona maior absorção de água nos compósitos, devido à água ficar depositada na interface polímero.

Os ensaios de ecotoxicidade mostraram que o aumento no teor de ADF nos extratos solubilizados dos compósitos, proporciona maior mortalidade das *Artemias* além de inibir o crescimento das raízes de *Lattuca sativa L* e *Allium cepa*.

O envelhecimento acelerado foi realizado no PE//PET Met//PET e respectivos compósitos e apresentou sinal de degradação somente na superfície que ficou diretamente exposta à incidência da radiação. No entanto, a ADF proporcionou maior resistência às intempéries, evitando reduções bruscas nas propriedades mecânicas, quando comparados aos respectivos materiais antes da degradação. O maior efeito da absorção de água decorrente da degradação ocorreu no polímero, decorrente das trincas na superfície do polímero.

Por fim, pode-se observar que não houve variações significativas nas propriedades em geral das matrizes utilizadas e entre os compósitos com mesmo teor de ADF. Além disto, observa-se que teores >30% em peso de ADF sem tratamento superficial têm influência negativa nas propriedades mecânicas dos materiais.

O trabalho realizado foi capaz de estudar as propriedades dos compósitos reforçados com ADF e sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas e poderá servir como base de estudos para próximos trabalhos na área de compósitos a partir de cargas minerais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver tratamento superficial na ADF permitindo que a mesma tenha uma melhor ancoragem na blenda polimérica;
- Prototipar e desenvolver aplicação para o compósito obtido através do resíduo plástico e ADF tratada superficialmente.

REFERÊNCIAS

Resíduos sólidos – Classificação: NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO – ABIFA. Guia ABIFA de fundição - Anuário 2014. São Paulo, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14040:2009: Gestão ambiental: Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004:2004: Classificação de Resíduos Sólidos: Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007:2004: Amostragem de Resíduos: Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

ALVES, B. S. Q. Estudo da viabilidade ambiental da reutilização das areias descartadas de fundição. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. 2012

AMI. Polyethylene film extruders in Europe. Europa, 2017

BALDAN, V. J. S. Desenvolvimento e Caracterização de Placas Poliméricas Produzidas a partir de Reciclagem do Resíduo Industrial de Poliuretana Termofixa. 2015. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2015.

BALZER, P. S., et al. Estudo das Propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. Polímeros 2007, 17, 1

BHARDWAJ B., KUMAR P. Waste foundry Sand in Concrete: a review. Construction and Building Materials, India, 2017 p.661-674

BIOLO, S. M. Reuso do resíduo de fundição areia verde na produção de blocos cerâmicos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral/Metalúrgica – Pós-graduação em Engenharia

Mineral/Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2005.

BORSAGLI, F. G. L. M. et al. **Avaliação Química e Mecânica de um Compósito a Base de PET com Adição de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Cuiabá, 2014.

BORTOLOTTI, et al. **Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays**. Environmental Toxicology and Pharmacology, v.28, p.288-293, 2009.

CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução**. Editora LTC, Livros técnicos e científicos S.ARJ,p.318-382, 2002.

CANEVAROLO J. S. V. et al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas**. Tese de Doutorado em Química – Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2008

CARNIN, R.L.P.; SILVA, C.A.; POZZI, R.J.; JUNIOR, D.C.; FOLGUERAS M.V.; MALKOWSKI, W. **Desenvolvimento de peças de concreto (Paver) contendo areia descartada de fundição para pavimento intertravado**. Revista Pavimentação, v. 5, p. 56- 67, 2010

CASSU S.N., FELISBERTI M.I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Química Nova, 2005. 28: 255-263.

CARVALHO FIM, F. et al. **Comparação entre nanocompósitos de polietileno/ nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização in situ**. Polimeros, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 373–380, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.020>

CHAND N., DAN T.K., VERMA S., ROHATGI P.K. **Rice Husk Ash Filled-Polyester Resin Composites**. J. Mater. Sci. Lett., 6, 733-735,

1987.

CORREIA, C. H. G. **Reuso de resíduo de areia descartada de fundição (adf) – uma avaliação técnica e toxicológica do processo de produção de fritas cerâmicas em escala laboratorial.** Dissertação - Universidade da Região de Joinville (Univille), Joinville, 2015.

CRUZ, S.A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R.E.S. **Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado.** *Polímeros*, v.18, p.144-151, 2008.

CUNHA, L. C. C.; SIQUEIRA R. A. C. **Gestão de Qualidade de Resíduos Sólidos em uma Cerâmica em Timon-MA.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 4., 2013, Salvador/BA. Anais... Salvador/BA: IBEAS, 2013. 10p.

EBNESAJJAD, S. **Plastic Films in Food Packaging—Materials, Technology and Applications.** Amsterdam, 2013. p.384

EL HAGGAR S., EL HATOW L. **Properties of thermoplastics reinforced with foundry sand waste.** Currently under consideration for publication in the ASCE Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste

EPA, U. S. **Ecological Effects Test Guidelines: seed germination/root elongation toxicity test,** Washington, apr. 1996.

EXPOPRINT. **Transformações do mercado de embalagens impressas.** Abril, 2017. Disponível em: <<http://www.expoprint.com.br/pt/noticias/seminario-transforma-mercado-embalagens-aps-feiras-npes>>. Acesso em: 09 fev 2019.

FENG, J.; GUO Z. **Temperature-frequency-dependent mechanical properties nobel of epoxy resin and its composites.** *Composites Part. B: Engineering*, 2016. p.161-169

FERNANDES, L.; LEANDRO, R.; GREGÓRIO, M.; REBELO, E. **Levantamento da quantidade de resíduo de areia de fundição gerado na região da AMREC e possíveis reutilizações.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC). Em avaliação para publicação.

FIRMINO, H. C. T. et al. **Caracterização de compósitos particulados de polietileno de alta densidade/pó de concha de molusco**. Revista Materia, [S. l.], v. 22, n. 4, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170004.0213>

FISKESJO, G. **The Allium test**. As a standard in environmental monitoring. Hereditas, 102, p. 99-112, 1985.

FITARONI, L. B., LIMA, J. A., CRUZ, S. A., WALDMAN, W.R, **Polymer Degradation and Stability**, 111, 102 (2015)

FRANCISCO, A. C., ARNT, A. B. C. **Regeneração Térmica de Areia Fenólica Uretânica via Forno Rotativo**. Criciúma, 2018

GWON, J.G., LEE, S.Y., CHUN, S.J., DOH, G.H., KIM, J.H., 2010. **Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites**. Composites Part A 41, 1491–1497

GUIMARÃES, P. et al. **Caracterização de embalagens PET com aditivos absorvedores de raios UV**. 2016.

HESTIAWAN, H. et al. **The water absorption, mechanical and thermal properties of chemically treated woven fan palm reinforced polyester composites**. Journal of Materials Research and Technology, 2020.

HOU P., XU Y., TAIEBAT M., LASTOSKIE C. M., MILLER S. A., XU M. **Life cycle assessment of end-of-life treatments for plastic film waste**. Journal of Cleaner Production, 2018. p.1052-1060.

HUZAIFAH, M. R. M. et al. **"Effect of Fibre Loading on the Physical, Mechanical and Thermal Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced Vinyl Ester Composites."** Fibers and Polymers 20, no. 5 (2019): 1077-1084.

ILOH, P., FANOURAKIS, G., OGRA, A. **Evaluation of Physical and Chemical Properties of South African Waste Foundry Sand (WFS) for Concrete Use**. Sustainability, v. 11, n. 1, p. 193, 2019.

ISO. International Organization for Standardization. 2002, Draft. **Avoidance test for testing the quality of soils and the toxicity of chemicals** – Part 1: test with earthworms (*Eisenia foetida*). Geneva, ISO.

KAISER, K., SCHMID, M., SCHLUMMER, M., **Recycling of polymer-based multilayer packaging: a review**. Alemanha, p.1-26. dez. 2017

KIM, J.K, MAI, Y.W. **Engineered interfaces in fiber reinforced composites**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

LÍBANO, E. V. D. G.; GOMES, R. F. F.; MATTOS, M. D. **Síntese de argila organofílica e sua incorporação via extrusão para a obtenção de compósitos com o polietileno de alta densidade**. Revista Iberoamericana de Polímeros, v. 20, p. 156-167, 2019.

LIMA, A. B. T. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007

LIU, Y., WANG, M., **Fabrication and Characteristics of Hydroxyapatite Reinforced Polypropylene as a Bone Analogue Biomaterial**. Journal of Applied Polymer Science, v.106, pp. 2780–2790, Nov 2007.

LOPES, R. E., VITA, M. O., AKASAKI, J. L., BARBOSA, M. B., ALCÂNTARA, M. A. DE M., FREITAS, I. R. M. **Estudo de Dosagens de Concretos com Resíduos de Borracha de Pneus Utilizando Aditivos Superplastificantes** In: **48º Congresso Brasileiro do Concreto**, p. 1-12, Rio de Janeiro, 2006.

LORANDI, N. Pagnoncelli; CIOFFI, M. Odila Hilário; ORNAGHI JR, H. **Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos**. Scientia cum Industria, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016.

MACEDO, D. G. **Compósitos de serragem de madeira e resíduos de recauchutagem de pneu**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília, 2008.

MAIA, B. G.O. **Valorização de areias de fundição e conchas de ostras na produção de vidros sódico-cálcicos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

MANTIA F. P., MORREALE M., BOTTA L., MISTRETTA M. C., CERAULO M., SCAFFARP R. **Degradation of polymer blends: a brief review**, Polym. 2017. p. 79-92

MARÉCHAL, Y. **The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data**. Journal of Molecular Structure, v. 1004, n. 1-3, p. 146-155, 2011.

MARTINS, J. C., DE OLIVEIRA, V. M., SPILLERE, I. B., DOMINGUINI, L., & BETIOLI, A. M. **Caracterização de Resíduos Arenoso Fenólico de Fundição com Perspectiva de Incorporação de Materiais Cimentícios**. Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), 2012.

MASTELLA, M. A. GISLON, E. S. PELISSER, F. RICKEN, C. SILVA, L. ANGIOLETTO, E. MONTEDO, O. R. K. **Mechanical and toxicological evaluation of concrete artifacts containing waste foundry sand**. Waste Management. V. 34. P. 1495–1500. February, 2014.

MAZUMDAR, S.K. **Composites manufacturing: materials, product and process engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2001.

MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. **Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites**. Journal of Materials Science, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 82–88, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3894-9>

MORRIS, B. **The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use**. Estados Unidos, 2016, p.774.

MOSAVIAN, M., HAMED, T., BAKHTIARI, A., SAHEBIAN, S. **Influence of alumina particles on thermal behavior of high density polyethylene (HDPE)**. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 51, n. 2, p. 214-219, 2012.

MUNARO, M., AKCELRUD, L. **Correlations between composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends.** Journal of Polymer Research, v. 15, n. 1, p. 83-88, 2008.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy.** 4 ed. Brooks Cole, 2008.

PINTO, F. B. **O uso de areia descartada de fundição (ADF) na produção de concreto.** 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

Plastic Europe. **An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data.** Plastic-The Facts 2017. Association of Plastics Manufacturers.

POLETTI, M.; ZATTERA, A.J. **Mechanical and dynamic mechanical properties of polystyrene composites reinforced with cellulose fibers: coupling agent effect.** Journal of Thermoplastic Composite Materials DOI: 10.1177/0892705715619967.

RAO M. N., SULTANA R., KOTA S. H. **Solid and Hazardous Waste Management.** Science and Engineering. New York, 2017. p. 344.

RUFINO, E. S.; GALDINO, A. G. S. **Avaliação das propriedades físico-mecânicas de argamassa com utilização de resíduos de fundição.** Cerâmica, [s.l.], v. 61, n. 360, dez. 2015. 428-434 p.

SABA N., JAWAID M., ALOTHMAN Y., et al. **A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites.** Constr Build Mater 2016. 106: 149-159.

SEVERO, Johny Anderson et al. **Thermal regeneration of waste foundry phenolic sand in a lab scale fluidized bed.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 2018.

SIDDIQUE R., SINGH G. **Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing.** Resources, Conservation and Recycling, India, 2011, p. 885-892

SIMON, M. **Caracterização e regeneração térmica de areia de fundição usada no processo de moldagem por cura a frio.** TCC

(Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2015.

SIMONEAU, C.; PELTZER, M. A. **Report of an interlaboratory comparison from the European Reference Laboratory for Food Contact Materials.** [S. l.: s. n.]. v. 4E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.2788/6233>

SMARZEWSKI, P. **Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete with Partial Utilization of Waste Foundry Sand.** Buildings, v. 10, n. 1, p. 11, 2020.

SOUZA, J. M. **Reaproveitamento da Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado e Isolador Elétrico Cerâmico para Produção de Compósito Polimérico.** Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul. 2016

TEIXEIRA, Fabio G.; SARANTOPOULOS, Claire I. G. L.. **Embalagens plásticas flexíveis: polímeros e avaliação de propriedades.** 2. ed. Campinas: Ital/cetea, 2017. 432 p.

TOLEDO, J. M. S. **Avaliação físico-química da utilização de areias descartadas de fundição na fabricação de pavimento intertravado de concreto.** Universidade Federal do Paraná, 2017.

UEHARA, G.A., FRANÇA, M.P., CANEVAROLO J. S.V., 2015. **Recycling Assessment of Multilayer Flexible Packaging Films Using Design of Experiments.** São Paulo, p. 371-381. ago. 2015.

YAZOGHLI, M. O., VULCANO G. N., CANTEGRIT, L., FRITEVRE, L., JULLIEN, A., **Recycling foundry sand in road construction–field assessment.** Construction and Building Materials. França, p.69-78. Jun.2014

YOUNG et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 76, p. 182-186, 2012.

YUZAY, I.E., AURAS, R., SELKE, S., **“Poly(lactic acid) and Zeolite Composites Prepared by Melt Processing: Morphological and**

Physical–Mechanical Properties”, Journal of Applied Polymer Science, v. 115, pp.2262–2270, Feb 2010

WALIA, K. Airless Packaging Market| Industry Analysis, Size, Share and Forecast Report, 2026. 2019.

WANG, M.; JOSEPH, R.; BONFIELD, W. Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: Effects of ceramic particle size and morphology. Biomaterials, [S. l.], v. 19, n. 24, p. 2357–2366, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00154-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00154-9)