

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Enquadramento da Reciclagem de Termoplásticos

Todo o século XX, mas sobretudo a sua segunda metade, pode ser considerado a *Idade do Plástico*. De facto, os materiais plásticos determinaram em boa medida o avanço da humanidade nesse período, contribuindo para melhorar radicalmente a qualidade de vida das sociedades mais avançadas. A excelente relação entre o custo dos plásticos e as suas propriedades, sobretudo as específicas, a facilidade de processamento e a sua versatilidade, fez com que a incorporação destes materiais em múltiplas aplicações de uso comum e de engenharia fosse determinante, quer substituindo materiais tradicionais, quer induzindo novas utilizações, até aí impossíveis. Um bom exemplo foi o impacto das embalagens de plástico (ou substancialmente de plástico), designadamente a individual, na saúde pública, permitindo a todos os cidadãos o acesso a alimentos em condições, organolépticas, físicas, químicas e biológicas até então inexistentes ou só acessíveis a uma escassa minoria.

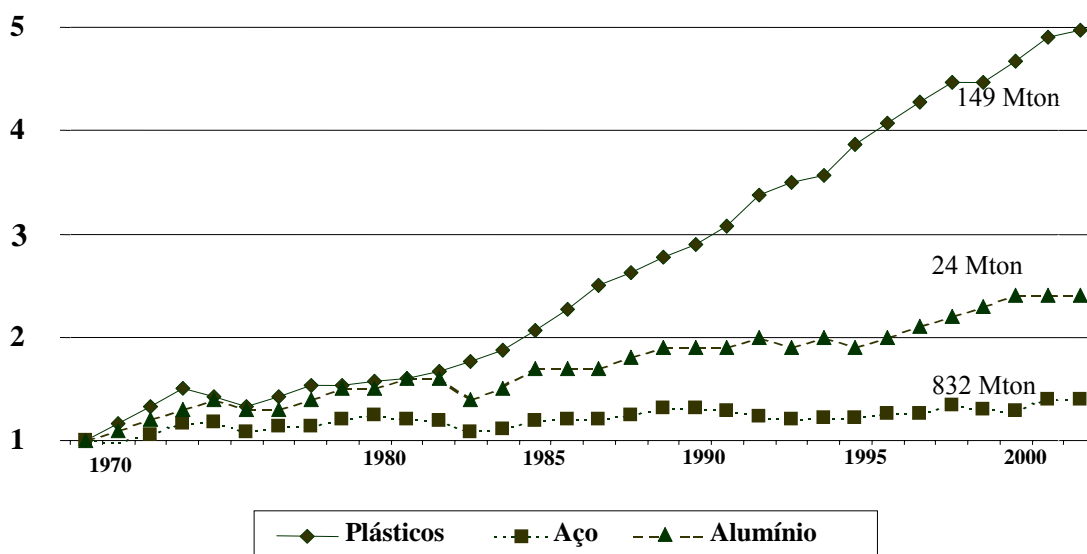


Figura 1.1. Crescimento comparado de materiais de engenharia, 1970 = 1, [Mayne, (2002)]

A Figura 1.1, que apresenta a evolução comparada do consumo de plásticos e de dois importantes materiais de engenharia entre 1970 e 2001, é representativa do crescente predomínio dos plásticos neste período.

Se o consumo for expresso em termos de volume, e tendo em conta a diferença de densidades, os plásticos ocupam *já* a primeira posição entre aqueles 3 materiais. Como tudo na vida tem um preço, o enorme desenvolvimento da indústria e do

consumo de plásticos conduziu à geração de um elevado volume de resíduos, resultantes das actividades doméstica, urbana e industrial. Para além disso, formulação dos plásticos têm-os tornado progressivamente menos susceptíveis à degradação por processos naturais. Por exemplo, nos últimos 25 anos, a estabilidade das fibras de polipropileno à radiação ultra-violeta aumentou 11 vezes [Akovali et al. (1998)]. Como seria de esperar, os antigos métodos de eliminação, baseados nos elementos naturais, têm-se revelado incapazes de lidar com a quantidade e a qualidade destes resíduos. Para além de serem, em termos de volume, os constituintes principais do lixo, o papel dos plásticos como materiais predominantes em produtos não reutilizáveis, nomeadamente embalagens, aumentou-lhes a visibilidade e a percepção de causarem impactos ambientais negativos. Projectar peças para serem utilizadas uma única vez parece a muita gente um desperdício irrazoável de materiais de qualidade. Os plásticos tornaram-se, assim, perante a opinião pública, um dos principais responsáveis pela poluição ambiental. Esta percepção sensibilizou a classe política, o que se tem traduzido em legislação limitativa da utilização de plásticos, nomeadamente em embalagens. Assim, tendo em conta, por um lado, a necessidade de diminuir o volume de resíduos de plástico gerados e, por outro, o potencial económico que esse volume representa, têm sido feitas várias tentativas no sentido da reutilizar as peças, de reduzir a quantidade de material empregue na sua produção e de recuperar valor a partir dos resíduos após utilização.

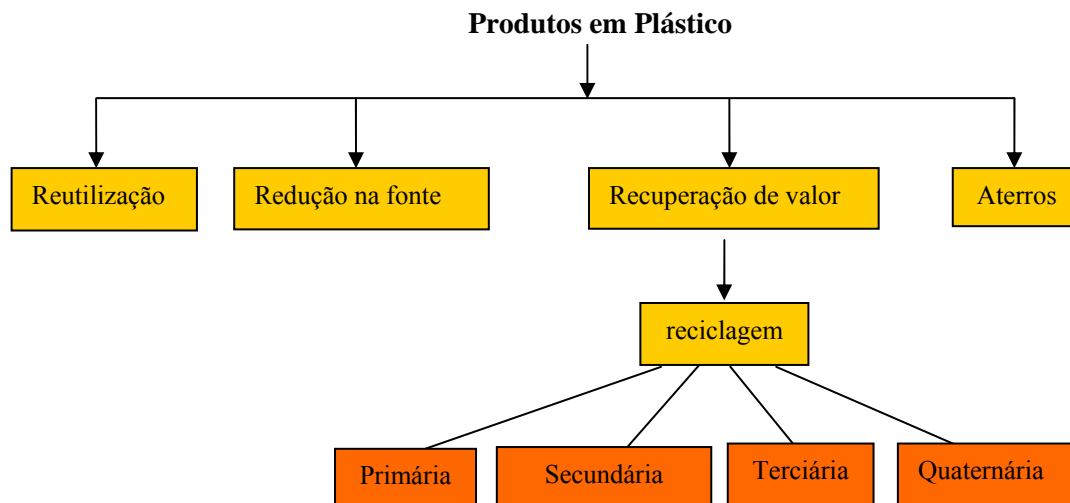


Figura 1.2 - Alternativas para redução do impacto ambiental de materiais plásticos

A reutilização dos objectos de que nos servimos no dia a dia é seguramente a forma mais sensata de diminuir a quantidade de resíduos. Contudo, para além desta prática contrariar o comportamento social dominante, existe sempre um limite para o número de vezes que um objecto pode ser reutilizado. Finalmente, e no que respeita aos produtos feitos em plástico, há ainda o problema adicional do baixo valor residual que lhes é normalmente atribuído não induzir a sua reutilização.

A redução na fonte já se pratica há muito tempo, dado ser uma prática corrente em qualquer projecto de engenharia. Um bom exemplo é a fabricação de novas embalagens de plástico, com muito menor peso, capazes de conter a mesma quantidade de produto, em resultado de designs e materiais inovadores [Bledzki (1999), Malloy (1994)], que permitem paredes muito mais finas. Esta prática tem tido avanços significativos nos países da União Europeia, como se conclui de um relatório recente [Mayne (2002)]. Desse relatório extraiu-se a Tabela 1.1, que compara a evolução da massa de embalagens de material plástico contendo o mesmo tipo de artigo, na mesma quantidade, em 1988 e 1997.

Tabela 1.1 Redução de material (% ponderal) em função do tipo de embalagem

<b>Tipos de embalagem</b>	<b>Varição da massa de material (1988-1997)</b>
Filme extensível para paletes	- 73%
Garrafas para bebidas	-19%
Garrafas de leite	-25%
Caixas para margarina e manteiga	-27%
Saco de compras	-34%
Saco para utilizações exigentes (exemplo: adubos)	-23%
Caixas, contentores e embalagens de grandes dimensões	-10%
<b>Redução média global no período</b>	<b>-28% [1,8 Mton]</b>

Apesar destes avanços, aqui também há um limite para o que se pode conseguir, porque a diminuição de material pode pôr em risco a integridade do produto embalado, o que se traduz normalmente por um impacto ambiental superior ao da “sobre-embalagem”. A Packforsk, uma empresa de consultoria sueca, publicou um estudo que analisa a energia envolvida na produção e utilização de uma embalagem de plástico em função da quantidade de material utilizado na sua produção [Söras et al. (2000)]. Esse estudo apresentava um modelo que quantifica o

impacto ambiental correspondente, representado graficamente, de forma simplificada, na Figura 1.3.

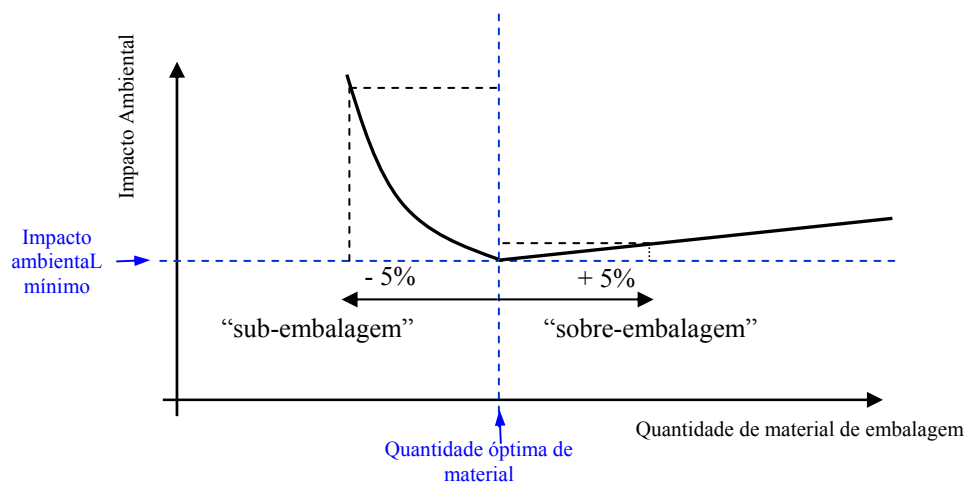


Figura 1.3 - Impacto ambiental de uma embalagem vs material usado no seu fabrico

O modelo mostra o impacto ambiental adicional devido ao excesso ou défice de material plástico utilizado na embalagem, situação esta que pode causar acidentalmente a perda do conteúdo. A evolução da curva que descreve o impacto causado por “sobre-embalagem” é linear, enquanto que a da correspondente à “sub-embalagem” é exponencial, dado que a energia envolvida na produção dos conteúdos, designadamente de alimentos, é normalmente muito superior à da produção dos materiais plásticos. É evidente destas considerações que a redução na fonte não permite, por si só, resolver o problema dos resíduos sólidos de materiais plásticos.

A terceira alternativa para diminuir o impacto dos resíduos de materiais plásticos, pelo menos o visual, é a sua deposição em aterros sanitários. Esta prática é hoje largamente utilizada e tem permitido resolver inúmeros problemas de eliminação de resíduos, nomeadamente resíduos sólidos urbanos (RSU). Porém, tem também limitações significativas. Em primeiro lugar, está a falta de espaço junto das principais concentrações urbanas, onde se produz normalmente a maior quantidade de resíduos sólidos. Em segundo lugar, está a dificuldade em convencer as populações locais a aceitar a presença de aterros ao pé da porta (designada, na literatura anglo-saxónica por “*NIB - Not In my Backyard! - syndrome*”).

Finalmente, existem as limitações legislativas, como a Directiva Europeia 94/62, de 31 de Dezembro, dedicada a embalagens e resíduos de embalagem, transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei 366/A-97, de 20 de

Dezembro, que impõe quotas mínimas específicas para diferentes opções de valorização de resíduos e para todos os materiais. Esta imposição condiciona muito esta alternativa, dado que a deposição em aterros não conduz obviamente a qualquer recuperação de valor.

*O que fazer então com os resíduos plásticos sólidos?*

Obviamente, a resposta que resta no leque de soluções apresentado na Figura 1.2 é a recuperação de valor a partir dos resíduos.

Nos conceitos de engenharia actuais, as soluções para aproveitamento de resíduos [Hobbs et al. (2000)], deverão conduzir idealmente a materiais com propriedades semelhantes às das matérias primas que os originaram. Deste modo, será possível a sua utilização em produtos iguais ou semelhantes àqueles que estiveram na sua origem. Este tipo de soluções permitiria o desenvolvimento de um ciclo virtuoso de utilização/recuperação de materiais. Contudo, diversos mecanismos associados ao ciclo de vida de um produto contribuem para a degradação e contaminação dos materiais que o constituem, comprometendo a aplicação generalizada do conceito expresso acima. Por isso, é necessário utilizar vários processos alternativos para reciclar/aproveitar o valor dos plásticos, consoante as características do produto e dos respectivos resíduos. Podemos classificá-las em 4 níveis:

- a) Reciclagem primária (também designada por reprocessamento); é um processo em que se convertem resíduos termoplásticos, dentro da indústria transformadora, em produtos com características de desempenho muito semelhantes às dos produtos fabricados a partir das resinas virgens correspondentes [Lewis (1998), Eguiazabal et al. (1990)]. Aplica-se aos materiais resultantes do próprio processo de transformação (peças defeituosas, rebarbas, jitos etc.) cujo grau de contaminação e de degradação é normalmente baixo, e justifica-se essencialmente pelas vantagens económicas, para além dos evidentes benefícios ambientais.
- b) Reciclagem secundária (também designada por reciclagem mecânica ou material); é um método de aproveitamento de diferentes materiais [Klasonn (1995)] como papel, cartão, vidro, metais e variados tipos de plástico, a partir de resíduos urbanos, agrícolas, ou industriais, pós-utilização, para produzir novos produtos. Este método, a que a opinião pública associa na prática o

termo reciclagem, exige sempre um passo de separação e de limpeza. Apesar disto, os materiais recuperados têm normalmente um certo grau de contaminação e mistura e alguma degradação. Por isso, as peças com eles produzidas têm especificações diferentes e, em princípio, inferiores às daquelas que deram origem aos resíduos. Para além disso, no caso dos plásticos, a sua viabilidade económica é fortemente limitada pelo reduzido custo dos polímeros virgens, resultante do baixo preço do petróleo, a sua principal matéria prima e fonte de energia para a produção. Porém, a reciclagem secundária goza de boa imagem junto do público e pode contribuir para o desenvolvimento de espírito cívico das populações através de campanhas de recolha selectiva voluntarista, para além de ser apoiada por via legislativa (impositiva) e por incentivos financeiros.

- c) Reciclagem terciária (reciclagem térmica, química ou biológica); é um método de tratamento dos constituintes orgânicos dos lixos, essencialmente RSU, por processos termoquímicos como a pirólise, ou por conversão química ou biológica [Horvat et al. (1999)], obtendo-se novas substâncias químicas, bem como gases e óleos combustíveis. No caso dos plásticos, podem também obter-se monómeros (despolimerização) e usá-los na produção de novos polímeros. Uma das formas mais interessantes de reciclagem terciária é a compostagem. Contrariamente à generalidade da reciclagem terciária, que não tem tido uma importância significativa nos países da União Europeia e nos Estados Unidos, a compostagem tem alguma expressão nos sistemas de tratamento de resíduos sólidos orgânicos desses países. Sendo um processo de decomposição em condições aeróbicas devidamente controladas, permite atingir temperaturas óptimas para o desenvolvimento de microrganismos, que vão ser os agentes responsáveis pela conversão destes materiais. A compostagem pode ser também uma alternativa atractiva para materiais poliméricos biodegradáveis. Actualmente os biopolímeros representam apenas cerca de 1% do consumo de polímeros [p. ex. Stein (1992)], mas verifica-se uma clara tendência para aumentar, à medida que os grandes produtores de resinas os vão comercializando a preços competitivos. Nos últimos anos têm sido colocadas no mercado embalagens de plástico, nomeadamente sacos de polietileno, que se podem degradar em anidrido carbónico e água em algumas semanas, através de aditivos que catalisam a acção de agentes biológicos naturais. Estes

plásticos poderiam em princípio, ser tratados em instalações de compostagem. Em qualquer caso, embora os polímeros biodegradáveis [p. ex. Shankar (1999)], tenham um potencial interessante e sejam objecto de um esforço significativo de investigação e desenvolvimento, o seu campo de aplicação é ainda limitado.

- d) Reciclagem quaternária ou incineração; consiste na queima dos resíduos plásticos inseridos no lixo, essencialmente RSU, em condições bem controladas e em instalações adequadas de modo a reduzir o seu volume em mais de 90%, recuperar energia e garantir que os gases resultantes dessa queima são essencialmente anidrido carbónico e vapor de água.

Pode assim concluir-se que a reciclagem de materiais poliméricos, à excepção da primária, é, no essencial, uma parte do problema mais global do tratamento do lixo. Nos países da União Europeia e nos Estados Unidos, o lixo recolhido é predominantemente depositado em aterros sanitários. As outras formas de tratamento têm ainda uma posição secundária, embora a incineração seja já a opção principal em alguns países. No Japão, por exemplo, 70% do lixo é já incinerado. É nesta óptica, portanto, que tem de ser considerado o tratamento dos materiais plásticos após a sua utilização normal. Os plásticos, cuja combustão pode libertar 20 a 45 MJ/kg, aumentam a capacidade calorífica do lixo [Han (1999)] e maximizam a produção de energia [Bernardo (2001)]. Em síntese, como o resto do lixo, os resíduos destes materiais são, no essencial, ou enterrados ou incinerados. Como a figura seguinte mostra, não é previsível que esta situação, que corresponde a uma tendência sustentada nos últimos anos, venha a alterar-se no futuro próximo [Santos (2002)].

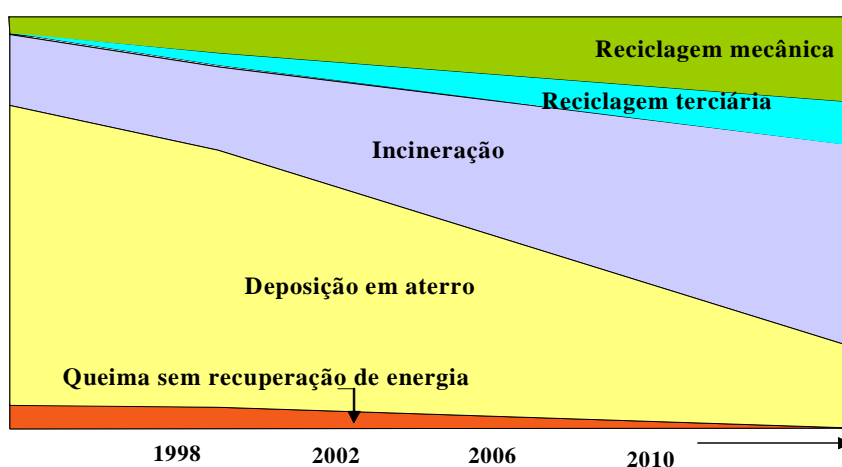


Figura 1.4 - Previsão da evolução dos diferentes tratamentos do lixo

A incineração, contudo, exige um elevado investimento inicial, necessita de uma alimentação em grande escala e, sendo um sistema aberto, implica sempre um risco sério de poluição ambiental, sobretudo por via gasosa. É necessário, por isso, um controlo estrito das emissões, o que, sendo hoje tecnicamente possível com as tecnologias disponíveis, tem sempre custos e dificuldades de gestão inerentes. Neste aspecto, os plásticos constituem um problema adicional, por darem facilmente origem a agentes específicos de poluição gasosa, nomeadamente HCl e NO<sub>x</sub>. Por estas razões, é difícil encontrar locais para a instalação de incineradoras, sendo sempre de prever uma forte reacção das populações.

Em conclusão, é hoje consensual que o tratamento do lixo e dos resíduos sólidos plásticos, terá sempre de passar por um balanço ponderado das diversas tecnologias disponíveis, com uma hierarquia que começa na reutilização e redução, passa pela reciclagem material e só depois considera a reciclagem química e a incineração. A deposição em aterro surge sempre como a última opção [Letras (2003)].

Como se referiu atrás, só a reciclagem primária tem uma real justificação económica, independentemente de razões ambientais. É também aquela que tem sido objecto de uma abordagem científica mais profunda, quer ao nível da compreensão dos fenómenos degradativos que a condicionam [Leidner (1981)], quer ao nível da modelação matemática, que permite prever as propriedades de peças feitas com misturas de polímeros virgens e reciclados [Bernardo (1998)]. Por outro lado, de entre todas as aplicações de materiais plásticos, a embalagem é, como se referiu, aquela que tem maior potencial para causar impactos ambientais negativos. Nesta aplicação, o polímero predominante é, sem dúvida, o polietileno (PE). O PE é, porventura, o polímero cujos processos degradativos foram mais e melhor estudados [Gugumus (1990)]. Identicamente, existem diversos estudos sistemáticos sobre o reprocessamento de poliolefinas [Moss et al. (1989), Najakima et al. (1996), Bernardo et al. (1996), Zahavic et al. (1997), Loutcheva et al. (1997), La Mantia et al. (2002), Dintcheva et al. (2002), Kukaleva et al. (2003), Boldizar et al. (2000)]. A maioria destes estudos relaciona o reprocessamento com a variação das propriedades mecânicas e reológicas do polímero, e retira daí conclusões sobre alterações da cadeia macromolecular que a possam ter causado. Contudo, apesar da degradação ser a causa principal de perda de propriedades do polietileno reciclado e da influência determinante que a estrutura molecular nela pode ter, nenhum trabalho cruzou estes



temas sistematicamente. Em particular, nenhum estudou os efeitos da estereoquímica dos polímeros, designadamente da arquitectura dos diferentes tipos de polietileno no processo degradativo em condições normais de reciclagem industrial. A arquitectura macromolecular resulta da existência de *ramificações*, de *reticulações* ou da *polimerização de monómeros isoméricos*. A ramificação influencia a cristalinidade e as propriedades do material; os polímeros com ramificações mais curtas e em menor número cristalizam com mais facilidade e são mais densos. Por seu lado, as reticulações afectam profundamente as propriedades macroscópicas do material pois o aumento do número de ligações cruzadas conduz a maior densidade, rigidez e resistência à degradação; o polietileno reticulado é uma aplicação prática deste tipo de arquitectura. O reprocessamento pode induzir reticulações entre as moléculas do polietileno [Bernardo et al. (1996), Cohen-Addad (1987)], o que, por sua vez, poderá ser afectado pela densidade e extensão das ramificações. Assim, o estudo da interacção entre arquitectura e degradação macromolecular e as propriedades do polietileno é seguramente um passo importante na compreensão dos mecanismos da reciclagem primária.

Com este contexto, no presente trabalho estudam-se experimentalmente as alterações de propriedades que ocorrem durante o reprocessamento de peças moldadas feitas com misturas de polietileno virgem e reciclado, com o objectivo de identificar os principais mecanismos de degradação que lhes estão associados.

## 1.2 – Referências

AKOVALI, G.; BERNARDO, C. A.; LEIDNER, J.; UTRACKI, L. A.; XANTHOS, M. - eds. *Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling*. **NATO ASI Series E: Applied Sciences**, v. 351, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1998.

BERNARDO, C. A. - Derivation and validation of models to predict the properties of mixtures of virgin and recycled polymers. *Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling*, **NATO ASI Series E**, p. 215, Kluwer Academic Publ.: Dordrecht, 1998.

BERNARDO, C. A. *O lixo, as embalagens de plástico e a sociedade*. Actas do 5º Encontro de Química dos Alimentos, publ. Universidade Católica Portuguesa /Sociedade Portuguesa de Química. Porto: Maio, 2001. Resumo extenso.

BERNARDO, C. A.; CUNHA, A. M.; OLIVEIRA, M. J. - The recycling of thermoplastics. Prediction of the properties of mixtures of virgin and reprocessed polyolefins. **Polymer Engineering and Science** Vol. 36: nº4 (1996), p. 511-519.

- BLEDZKI, A. K.; ORTYH, P.; TAPPE, P.; RINK, M.; PAWLACZYK, K. – Design of Plastics Products with a View to Recycling. Part II: The Role of Designing Construction and Production Process. **Polymer Recycling**. Vol. 4: n° 3 (1999), p.197-205. ISBN 09695990.
- BOLDIZAR, A.; JANSSON, A.; GEVERT, T.; MOLLER, K. - Simulated recycling of post – consumer high density polyethylene material. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 68: n° 3 (2000), p.317-319.
- COHEN-ADDAD, J. P.; SCHMIT, C. – Polyethylene. Kinetics of crosslink as observed in a semi local space-scale using NMR. **Journal of polymer science : Part C : polymer letters**. Vol. 25 (1987), p.487-493.
- DINTCHEVA, N. T.; LA MANTIA, F. P.; SCAFFARO, R.; PACI, M.; ACIERNO, D.; CAMINO, G. - Reprocessing and restabilisation of greenhouse films. **Polymer Degradation and Stability**. Vol 75: n° 3 (2002), p. 459-464.
- EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZABAL, J. – Effect of reprocessing on the properties of bisphenol-A polycarbonate. **Polymer Journal**. Vol. 25: n° 9 p. 891-893.
- EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZABAL, J. – Reprocessing polycarbonate/ Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends: influence on physical properties. **Polymer engineering and science**. Vol. 30: n° 9 (1990), p. 527-531.
- GUGUMUS, F. - **Mechanisms of polymer degradation and stabilization.**, London: G. Scott, ed., Elsevier Applied Science,(1990). 329 p. ISBN -85166-505-6.
- HAN, O. S.; LEE, W. D.; HAN, H. O. – Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 63 (1999), p.237-243.
- HOBBS, G.; HALLIWELL, S. – Recycling of plastics and polymer composites; **Polymer Recycling**. Vol. 5: n° 1 (2000); p. 23-29. ISBN 09695990.
- HORVAT, NORBERT; Ng, T. FLORA - Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. **FUEL**. n° 78 (1999), p. 459-470.
- KOSTADINOVA, M.; PROIETTO, M.; J. N.; LA MANTIA, F. P. - Recycling of high density polyethylene containers. *Polymer Degradation and Stability* Vol. 57: n° 1 (1997), p. 77-81.
- KUKALEVA, N.; SIMON; G. P.; KOSIOR, E. Modification of recycled high-density polyethylene by low-density and linear low-density polyethylenes. *Polymer Eng. Sci*. Vol. 43, (2003),p. 26.
- LA MANTIA, F. P. GARDETTE, J. L. - Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling. **Polymer Degradation and Stability**. Vol 75. n°1 (2002), p. 1-7.
- LEIDNER, J. – **Plastics waste: recovery of economic value (plastics engineering)**. New York: Marcel Dekker Inc., 1981. 317 p. ISBN 0824713818.
- LETRAS, J. **Design for environment and design for recycling of plastic packaging**. Lisboa: Instituto Superior Técnico, (2003).

- LEWIS, C. L.; BUSER, A. M. – **Effect of Reprocessing pre- consumer polyethylene in an injection molding environment**. U.S.A. Williamsport: Pennsylvania College of Technology. 5 p.
- MALLOY, ROBERT A. – **Plastic part design for injection molding**. New York: Hanser Publishers, 1994. 460 p. ISBN 1-56990-129-5.
- MAYNE, N. - Design for Environment, a European Perspective. Association of Plastics Manufacturers in Europe, Tornadoes **PLASTVAL**, Porto/Lisboa: Setembro, 2002.
- MOSS, S.; ZWEIFEL, H. - Degradation and stabilization of HDPE during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. **25**, 229 (1989).
- NAJAKIMA, N.; SHIDA, M. *Viscoelastic behavior of PE in capillary flow expressed with three material functions*. **Trans Soc. Rheol**. Vol. 10, (1966). p. 299.
- SANTOS, L. Projectar para a reciclagem. Perspectiva de um produtor de matérias primas. Borealis, Jornadas **PLASTVAL**. Porto/Lisboa: Setembro, 2002.
- SHANKAR, W. R.; THACHIL, E. THOMAS – Biodegradable thermoplastic materials. **Polymer Recycling**. Vol. 4: nº 2 (1999), p. 101-105.
- SÖRAS, A.; ERLÖV, L.; LÖFGREN, C. Packaging and the prevention of environmental impact. Packforsk Foundation Report. Kista: Sweden, 2000.
- STEIN, RICHARD S. – Polymer recycling: Opportunities and limitations. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**. Vol. 89: Colloquium Paper 1992, p. 835-839.
- ZAHAVIC, A. T. P.; TAKACS, E.; VLACHOPOULOS, J. - The effect of multiple extrusions passes during the recycling of HDPE. **Advances in Polymer Technology**. Vol. 16: nº 1 (1997), p.11-23.



## 2 – DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO REPROCESSADO POR INJEÇÃO

### 2.1 - O Polietileno

O polietileno é um polímero muito estável, cuja unidade repetitiva é apresentada na figura 2.1

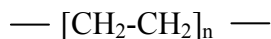


Figura 2.1 - Representação da unidade repetitiva do polietileno

O polietileno é sintetizado a partir do etileno, por reacções de polimerização por adição. Comercialmente são importantes o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e, mais recentemente, os polietilenos de alto e ultra-alto peso molecular e o polietileno produzido por catálise de metallocenos. Os 3 primeiros, contudo, são, de longe, os mais importantes em termos de consumo. Listam-se de seguida os principais processos utilizados para os produzir industrialmente [Domininghaus (1993)].

#### Polietileno de baixa densidade

O polietileno de alta densidade é polimerizado por *processos de alta pressão*, entre 100 e 300 MPa e a temperaturas entre 80 e 300°C, na presença de oxigénio e catalisadores peróxido. A reacção ocorre através de um mecanismo típico de radicais livres e distingue-se por ser altamente exotérmica e pelo facto da velocidade depender essencialmente da concentração do monómero.

#### Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade é produzido na presença de catalisadores, cuja actuação estereo-específica permite que a reacção se desenvolva a temperatura e pressão relativamente baixas e de forma controlada, o que faz com que o polímero final tenha elevada linearidade. Existem essencialmente três processos industriais que se distinguem pela natureza do catalisador:

O processo de *Ziegler Natta*, cujo mecanismo envolve a reacção do monómero na presença de um catalisador que é um complexo metálico, preparado, por exemplo, a partir do tetracloreto de titânio e trietil alumínio, ocorre a temperaturas de 30 a 160°C e pressões de 0,1 a 5 MPa.

O processo *Phillips*, que consiste em dissolver o etileno num hidrocarboneto líquido (ciclohexano, por exemplo), e polimerizá-lo com a ajuda de um catalisador

óxido metálico (5% de óxido de cromo, por ex.  $\text{CrO}_3$ , numa mistura de sílica-alumina com 75 - 90% de sílica) a 85 - 180°C e a pressões de 3 a 4 MPa.

O processo *Indiana* (da Standard Oil Company) em que a reacção é efectuada, tal como a anterior, dissolvendo o etileno num hidrocarboneto e utilizando um óxido metálico (óxido de molibdénio) em combinação e um iniciador (sódio e cálcio).

### **Poliétileno linear de baixa densidade**

O poliétileno linear de baixa densidade foi sintetizado inicialmente pela Du Pont nos anos 50 através de um processo em solução. Existem actualmente quatro métodos principais de produzir PELBD, que se tornaram comercialmente importantes nos anos 80. A Union Carbide desenvolveu um processo em fase gasosa em que os monómeros e o catalisador são alimentados num reactor a pressões de 0,7 - 2,1 MPa e a temperaturas abaixo dos 100°C. As ramificações curtas são obtidas por inclusão de pequenas quantidades de co-monómeros propeno, buteno-1, hexeno-1 ou octeno-1, juntamente com o monómero de base.

Aos três tipos de poliétilenos mais importantes, PEBD, PEAD e PELBD, estão associadas estruturas moleculares específicas, caracterizadas por terem quantidade e extensão de ramificações distintas. O poliétileno de baixa densidade, assim designado porque a sua densidade é baixa (normalmente entre 0,915 e 0,935), tem muitas ramificações, por vezes bastante longas; por isso, apresenta uma estrutura substancialmente amorfa, com graus de cristalinidade quase sempre inferiores a 40 - 50%. O poliétileno de alta densidade tem uma estrutura bastante linear e ramificações muito curtas e reduzidas, o que facilita o seu empacotamento e a formação de estruturas com alto grau de cristalinidade. A sua densidade varia entre 0,946 e 0,956 e o grau de cristalinidade entre 60 e 80%. O poliétileno linear de baixa densidade, embora sendo linear como o PEAD, tem uma densidade semelhante à do PEBD. Como se referiu atrás, o PEBDL é na realidade um copolímero contendo etileno e uma  $\alpha$ -olefina,  $\text{CH}_2\text{-CHR}$ , sendo R um grupo cujo tamanho varia de  $\text{-C}_2\text{H}_5$  até  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ . Embora as propriedades do PELBD dependam, em certa medida, do processo de polimerização e do tipo de co-monómero utilizado, a densidade varia, em média, entre 0,917 e 0,939. A co-polimerização permite a existência de ramificações com cadeias muito curtas, embora em quantidade elevada. A figura 2.2 representa esquematicamente estes 3 tipos de poliétileno.

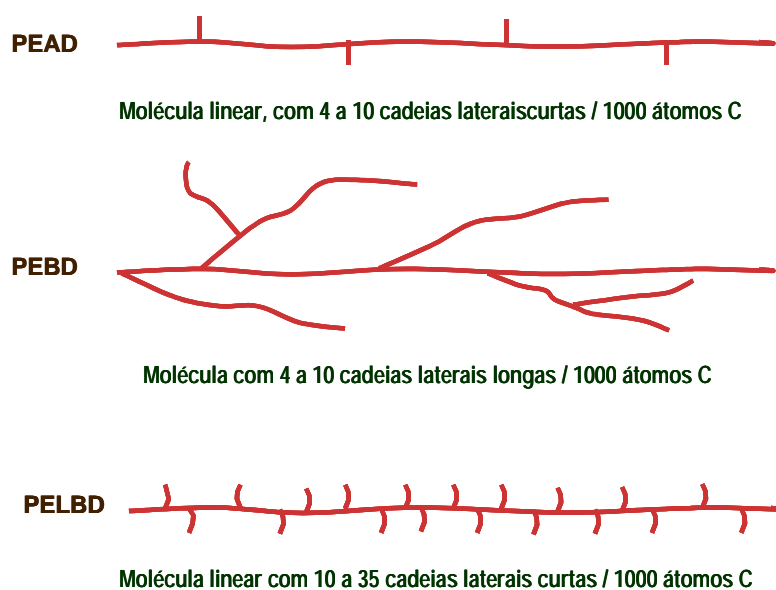


Figura 2.2 - Representação esquemática dos três principais tipos de polietileno [Osswald (1995)]

As propriedades básicas do polietileno dependem da estrutura molecular que, por sua vez é determinada pelo processo de polimerização. Essencialmente, essas propriedades são função dos graus de cristalinidade e de polimerização, do peso molecular médio e da distribuição de pesos moleculares. Assim, em termos gerais, os polietilenos apresentam uma morfologia semi-cristalina, com as zonas cristalinas, nomeadamente de morfologia esferulítica, embebidas numa matriz amorfa. Em particular, o grau de ramificação, o grau de cristalinidade e a densidade estão intimamente relacionados. Por sua vez, outras propriedades dependem destas. Por exemplo, o grau de cristalinidade determina o ponto de fusão do polímero. Normalmente o PEBD funde na zona 107 – 115°C, o PEAD na zona 130 – 135°C e o PELBD entre os 122 – 126°C.

O comportamento mecânico do polietileno depende não só da sua densidade, mas também de todos os outros factores atrás indicados [Brydson, (1989)]. De um modo geral, o PEBD é um material muito dúctil e flexível, com um módulo secante variando entre 0,14 e 0,35 GPa (tipicamente 0,2 GPa), tensão de cedência variando entre 7 e 25MPa (tipicamente 10 MPa) e deformação à rotura entre 50 e 650% (tipicamente 500%). O PEAD é bastante mais duro e rígido, com módulo variando entre 0,18 e 1,6 GPa (tipicamente 1,0 GPa), tensão de cedência variando entre 2 e 32 MPa (tipicamente 25 MPa) e deformações à rotura entre 10 e 500% (tipicamente 380%). Por seu lado, o PELBD apresenta várias vantagens sobre o PEAD, com um módulo secante variando entre 0,15 e 1,0 GPa (tipicamente 0,3 GPa), tensão de

cedência variando entre 7,0 e 29 MPa (tipicamente 15 MPa) e deformação à rotura variando 50 e 910% (tipicamente 500%) [www.matweb.com].

O polietileno é o termoplástico com mais vasta gama de aplicações. Podem fabricar-se com ele inúmeros produtos acabados e semi-acabados, por quase todos os métodos de processamento de polímeros. O PEBD é muito utilizado em embalagem, sacos de supermercado, filme agrícola, filmes retracteis e em isolamento de cabos eléctricos flexíveis. O PEAD utiliza-se principalmente em tubos, filme e contentores, sobretudo contentores de grandes dimensões e para aplicações exigentes (lixo, combustíveis), monofilamentos e pranchas de surf. O PELBD tem vindo a ocupar uma posição crescente no mercado dos filme, designadamente dos filmes retrácteis, e dos produtos roto-moldados, em que ultrapassou já o PEAD.

Devido à sua extensa gama de propriedades e potencial de aplicações, o polietileno é hoje o polímero com maior consumo a nível mundial. Em 2000 o consumo mundial de PE cresceu globalmente 3,3%, ou seja, 1,6 milhões de toneladas, atingindo as 50 milhões de toneladas.

Em Portugal, em 2001, o consumo total de plásticos foi de 729 mil toneladas, tendo o polietileno contribuído com 212 mil toneladas (em segundo lugar colocou-se o polipropileno com 129 mil toneladas). Cerca de 60% do consumo de polietileno está concentrado nas regiões de maior desenvolvimento económico (América do Norte, Europa Ocidental e Japão) onde atingiu já um certo grau de maturidade. De facto, nestas regiões o consumo cresceu apenas 30 mil toneladas em 2000, tendo-se mesmo verificado um decréscimo na América do Norte. Por outro lado, na região Ásia/Pacífico nota-se um aumento de consumo superior a 1,2 milhões de toneladas/ano e existem boas perspectivas de crescimento nas regiões pouco desenvolvidas, devido à baixa capitação actual. A figura 2.3 apresenta a evolução da procura mundial do polietileno de 1990 a 2000.

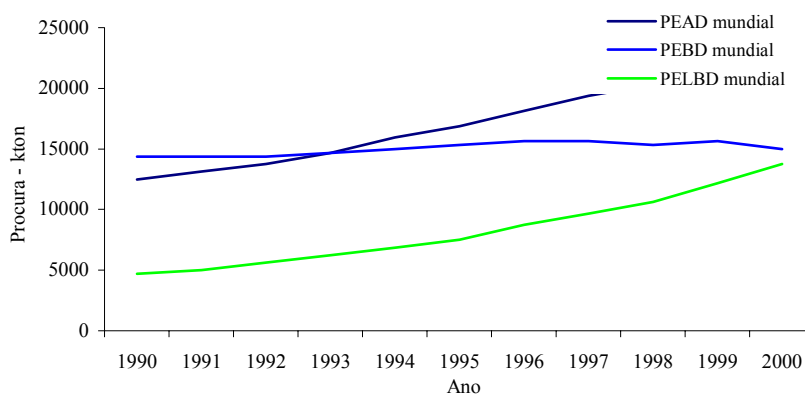


Figura 2.3 - Evolução do consumo mundial de polietileno [chem systems.com]



Nos últimos anos o PELBD tem sido, e continuará a ser, de entre todos os polietilenos aquele que apresenta um crescimento mais rápido. Entre 1994 e 1999 cresceu anualmente a um ritmo de 10,5% ao ano. Este crescimento deve-se sobretudo à procura de embalagens de melhor qualidade nos países mais desenvolvidos. A procura do PEBD está em decréscimo nas mesmas regiões, embora permaneça ainda ao nível de 1999 [www.Chem systems.com]. Segundo a mesma fonte, o crescimento do PEAD deve-se ao aumento do uso deste material nos quatro grandes mercados, filme, moldação por injeção, sopro e tubagens. Globalmente, prevê-se que o polietileno expanda no futuro próximo, com um crescimento do consumo médio anual de cerca de 5%, esperando-se que em 2005 atinja cerca de 66 milhões de toneladas e 83 milhões em 2010. Este aumento dever-se-á essencialmente ao PELBD e ao PEAD, já que o PEBD deverá crescer apenas 2,7% ao ano. Um tipo especial de polietileno, produzido num processo que utiliza catalisadores metalocenos, o que lhe permite ter uma distribuição de pesos moleculares muito apertada, e que não tem ainda grande expressão, deverá apresentar a maior taxa de crescimento. De facto, prevê-se que, o milhão de toneladas consumido em 2000 cresça para 7 milhões em 2005 e para 17 milhões em 2010, essencialmente em mercados que agora pertencem ao PELBD [www.univation.com].

Assim, o polietileno, é de entre todos os materiais plásticos aquele que determina em maior grau o desenvolvimento económico da indústria, mas também, como atrás se viu, o que mais contribui para o seu impacto ambiental, sobretudo no sector da embalagem. Este problema é parcialmente resolvido pela sua reutilização pela indústria [Menges (1993), Shrivés (1991), Darvas (1992), Tall (1998)], como material reciclado, em novas peças. É, porém, necessário garantir que estas peças, normalmente feitas a partir de misturas com polímero virgem, têm propriedades compatíveis com um desempenho adequado.

## **2.2 – Reciclagem Primária**

Como se referiu, a reciclagem primária de resíduos é um processo comum na indústria de plásticos. Nesta técnica reutilizam-se materiais não misturados ou contaminados e pouco degradados, como, por exemplo, rebarbas e jitos produzidos durante o processamento, bem como peças não conformes. O resultado são novas peças que podem ter características e desempenho equivalentes às obtidas a partir de polímero virgem. Como os termoplásticos são os únicos polímeros que podem ser

sujeitos a processos sucessivos de aquecimento, fluidização, arrefecimento e solidificação mantendo mais ou menos as mesmas propriedades, são também os únicos cujos resíduos se podem reprocessar sequencialmente [La Mantia (1993)]. A reciclagem primária representa uma significativa vantagem económica, já que utiliza basicamente as mesmas tecnologias que o processamento (com algumas excepções, no caso de corpos de baixa densidade ou com geometrias especiais - espumas e filmes), as matérias-primas constituem por vezes 80% do custo de uma peça, e os resíduos são frequentemente uma parte significativa do material transformado. Por exemplo, o sistema de alimentação de uma moldação de múltiplas cavidades pode corresponder a 50% do material usado, embora valores da ordem dos 10 - 12% sejam mais usuais. Esta situação é evidente na Tabela 2.1, que apresenta exemplos para as técnicas de processamento comuns [Leidner (1981)].

Tabela 2.1 Percentagem de resíduos produzidos por diversas técnicas de processamento

<b>Processo</b>	<b>Resíduos Produzidos (%)</b>
Moldação por injeção	10-12
Moldação sopro	3 - 4
Extrusão	3 - 7
Calandragem	3
Rotomoldação	4 - 5

Na reciclagem primária, as propriedades das peças devem ser mantidas e, por isso, todo o processo, incluindo o manuseio e a armazenagem, deve ser adequadamente controlado. Contudo, as principais causas da perda de propriedades são as diferentes reacções de degradação que ocorrem durante o processamento.

A degradação, que é essencialmente de natureza termo-oxidativa, aumenta com a temperatura e a velocidade do processo, e pode conduzir a alterações substanciais da estrutura molecular. As alterações mais significativas são a redução do peso molecular médio, causada por cisão de cadeias, o aumento do peso molecular devido a reticulação, a formação de insaturações resultante de ataque térmico ou químico e o aparecimento de ciclizações em consequência de reacções das cadeias laterais. Nalguns casos formam-se produtos voláteis da degradação, que, por sua vez, podem causar novas reacções de degradação, como é caso do HCl libertado no processamento do poli(cloreto de vinilo). Estas alterações manifestam-se em variações de viscosidade, de cor, das propriedades mecânicas e de outras propriedades dos polímeros, como a estabilidade dimensional e a resistência à

chama. A figura 2.4 apresenta a degradação de duas destas propriedades, a resistência ao impacto e o índice de fluidez, com o número de ciclos (um ciclo corresponde à alimentação com material reciclado ou com uma mistura de material virgem e reciclado, processamento, retirada de amostras e granulação) para quatro polímeros diferentes.

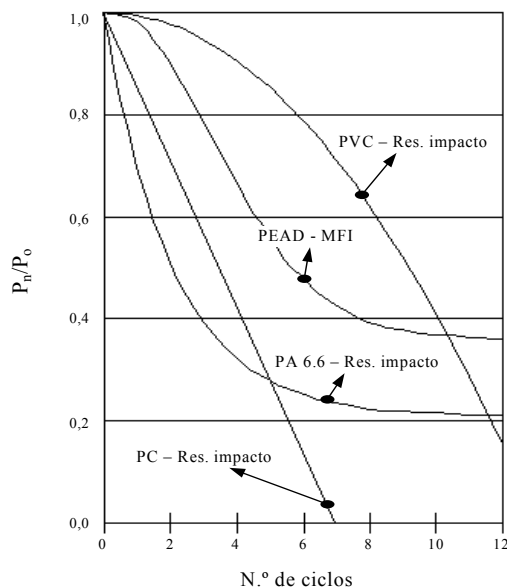


Figura 2.4 - Curvas de degradação de resistência ao impacto e MFI (PEAD) [Bernardo (1998)]

As curvas representadas na figura são normalmente designadas por *curvas de degradação*, na medida em que são obtidas sem se adicionar de polímero virgem em cada novo ciclo. Observa-se que a sua forma depende da natureza do polímero, o que pode significar que a degradação é controlada por um mecanismo diferente em cada caso. Em princípio, verificar-se-á a mesma situação quando se alteram as condições de processamento ou a propriedade.

Entre os estudos de reciclagem primária, alguns têm sido dedicados à derivação de algoritmos que permitam prever as propriedades de misturas de polímeros virgens e reciclados. Esses algoritmos devem ser capazes de calcular a *quantidade mínima* de polímero virgem a adicionar ao reciclado de forma a obterem-se peças sem perda significativa de propriedades. Devem também ser capazes de prever o valor de uma propriedade após um número muito elevado de ciclos (*propriedade em estado estacionário*). Algumas investigações derivaram e validaram esses algoritmos [Schott et al. (1974), Shea et al. (1975), Abbas et al. (1978), Abbas (1981), Throne (1987), Bernardo et al. (1997), Bernardo et al. (2000)], usando-os para interpretar as

curvas de degradação em situações em que as propriedades podem ou não ser definidas sem um passo de processamento [Bernardo et al. (1996), Bernardo (1998)].

A relação entre as propriedades do polímero reprocessado e o número de ciclos de processamento pode obter-se a partir do diagramas como o esquematizado na figura 2.5. A figura corresponde a uma operação contínua de processamento de plásticos, incorporando passos mistura de materiais, reciclagem (granulação) e recolha de amostras.

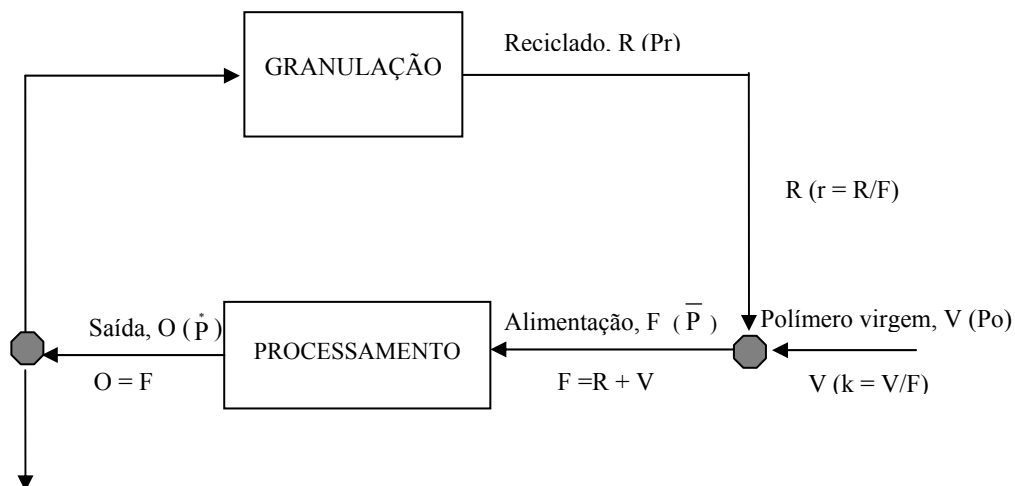


Figura 2.5 - Diagrama esquemático do ciclo de processamento de um polímero [Bernardo et al. (1996)]

Na figura  $R$ ,  $V$ ,  $F$  e  $O$  representam, respectivamente, os caudais de material reprocessado, virgem, de alimentação e de saída, e  $P_r$ ,  $P_o$ ,  $\bar{P}_n$  e  $P_n^*$  as propriedades correspondentes. As fracções de material virgem e reciclado, definidas por  $r = R/F$  e  $k = V/F$ , respectivamente, estão relacionadas através do balanço material  $F = R + V$ . Quando  $k = 0$  (isto é, quando não há adição de polímero virgem), os valores das propriedades depois do primeiro, segundo até ao  $n$ ésimo ciclos de processamento designam-se por  $P_1$ ,  $P_2, \dots, P_n$ . Neste caso, se representar  $P_n(n)$  obter-se-ão curvas de degradação como as apresentadas na Figura 2.4.

Na derivação dos algoritmos assumem-se usualmente três hipóteses simplificativas. A primeira corresponde a admitir que a granulação não afecta as propriedades do material (e, portanto  $P_r = P_n^*$ ). A segunda, a supor que a fracção de material reciclado (e, portanto, também a fracção de material virgem, já que  $r + k = 1$ ) se mantém constante em cada sequência de ciclos de processamento. A terceira, de natureza operacional, corresponde a aceitar que o reciclado produzido em cada ciclo é armazenado separadamente e só é processado quando o reciclado do ciclo anterior tiver sido todo utilizado. Finalmente, admite-se ainda que a propriedade das misturas

de polímeros virgens e reciclados podem ser calculadas com base em leis de mistura linear ou logarítmica.

Nestas condições, é possível obter, para processos como a moldação por injeção [Throne (1987), Bernardo et al. (1996), Bernardo et al., (1996)], equações do tipo:

$$\frac{\bar{P}_n}{P_0} = \frac{k + (1-k)^{n+1} (e^{-bn} - e^{-b(n+1)})}{1 - (1-k)e^{-b}} \quad (2.1)$$

Esta equação, que permite conhecer o valor da propriedade da mistura à entrada do (n+1)ésimo processamento, é válida para uma propriedade definível na alimentação, uma lei de degradação exponencial negativa ( $P_i = P_0 e^{-bi}$ , com  $b > 0$ ) e uma lei de mistura aditiva linear. Em estado estacionário, quando o número de ciclos é muito grande, tendencialmente infinito ( $n \rightarrow \infty$ ), fica:

$$\frac{P_\infty}{P_1} = \frac{k}{1 - (1-k)e^{-b}} \quad (2.2)$$

No caso de uma propriedade não definível na alimentação, se a degradação em cada passo de processamento se der segundo uma lei de potência ( $P_n^* = c \bar{P}_{n-1}^z$  em que  $c$  e  $z$  são números reais positivos) e se puderem calcular as propriedades da mistura usando uma lei de logarítmica, obtém-se:

$$\frac{\bar{P}_n}{P_0} = c_* \frac{(1-k) \frac{1 - [(1-k)z]^n}{1 - (1-k)z}}{1 - (1-k)z} \quad (2.3)$$

Que, em estado estacionário ( $n \rightarrow \infty$ ), fica de novo:

$$\frac{P_\infty}{P_0} = c_* \frac{(1-k)}{1 - (1-k)z} \quad (2.4)$$

Com equações como esta, cobrindo as diferentes situações experimentais, é possível modelar adequadamente o processo de reciclagem primária.

### 2.3 – Mecanismos de Degradação do Polietileno

O polietileno, tal como os outros termoplásticos, é constituído por estruturas macromoleculares, que podem sofrer reacções de degradação em maior ou menor extensão, resultantes de processos mecânicos [Kalay (1999), Lewis (1998), Hoff (1981)] térmicos [Adams (2001)], radiativos, eléctricos ou da combinação deles. Estes processos poderão vir a afectar as propriedades físicas, químicas reológicas, mecânicas e térmicas do material, bem como a sua aparência exterior. De facto, o amarelecimento e, por vezes a tonalidade castanha escura, estão associadas a fenómenos de oxidação, cisão de cadeias, e ao aparecimento de reticulações. A coloração resulta da presença de determinados grupos - designados por cromóforos – que resultam da combinação de ligações covalentes simples com ligações duplas (ligações  $\pi$ ).

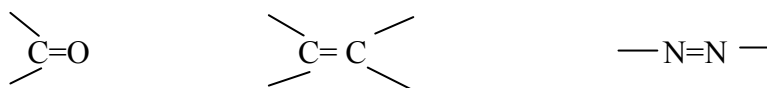
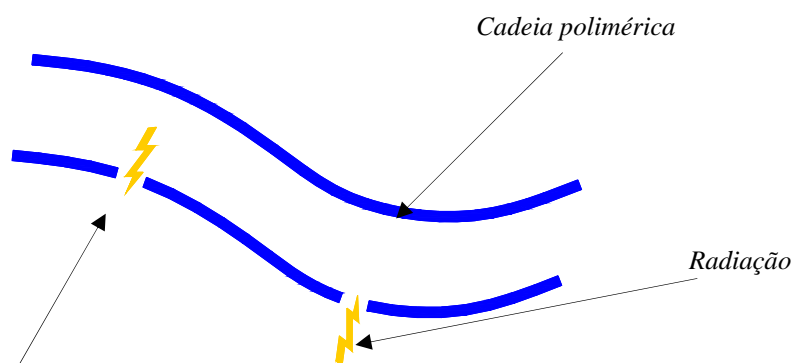


Figura 2.6 – Grupos cromóforos mais comuns nos compostos orgânicos

A variação e intensidade da cor evidenciam a quantidade de grupos cromóforos existentes na macromolécula, uma vez que:

- a) a luz ou o calor ao incidir nas diversas moléculas, pode fazer que os seus electrões mais exteriores (electrões não ligantes e electrões  $\pi$  fundamentalmente);
- b) passem do nível energético fundamental para níveis energéticos mais altos, passando a ocupar orbitais moleculares anti-ligantes,  $\pi^*$ ;
- c) os mesmos electrões ao regressarem ao estado fundamental emitem luz de determinado comprimento de onda, normalmente de  $\lambda = 350$  a  $\lambda = 500$  nm;
- d) da conjugação de todos os comprimentos de onda emitidos pode resultar uma coloração do material, dependendo do número de grupos cromóforos e, em última análise, do número de ligações duplas que forem afectadas pelas radiações térmicas ou luminosas.

Este mecanismo está representado na Figura 2.7.



*Ataque químico ( $O_2$ , por exemplo), pode quebrar moléculas ou ligações entre grupos de moléculas ou formar reticulações que criam novas ligações entre moléculas e átomos, que podem ser ligações duplas, isto é, pode produzir grupos cromóforos*

Figura 2.7 - Esquema da degradação de uma macromolécula por radiação ou ataque químico

Neste contexto, torna-se importante identificar em que condições este e outros mecanismos degradativos ocorrem durante os vários ciclos de reprocessamento de um termoplástico e tentar prever a perda de propriedades a eles associada.

O polietileno sofre reacções de oxidação térmica durante o processamento, que têm lugar, em maior ou menor quantidade, dependendo da quantidade de estabilizadores adicionados durante a polimerização e aditivação. Estas reacções provocam fenómenos de cisão e de reticulação de cadeias, que vão alterar o comportamento reológico e as propriedades do polímero [Dontula et al. (1993)]. Segundo alguns autores [p. ex. Tüdös (1985)], a oxidação das poliolefinas depende da conformação molecular, do grau de heterogeneidade, do grau de polimerização e da geometria da respectiva molécula. No caso específico da oxidação térmica do polietileno, a reacção dos alcenos desenvolve-se sob a forma radicalar em cadeia, em três fases sequenciais, a iniciação, a propagação e a terminação. As duas primeiras esquematizam-se de seguida.

## INICIAÇÃO – Formação de radicais primários (alquilo) e de hidroperóxidos

### I.1 - Formação de radicais

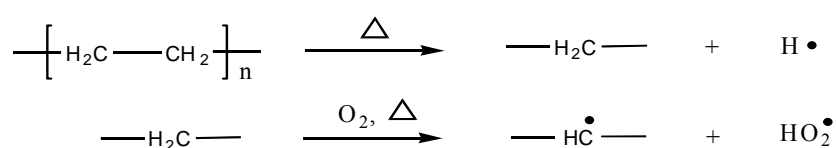


Figura 2.8 - Formação de radicais primários

### I.2 – Oxidação do radical inicial

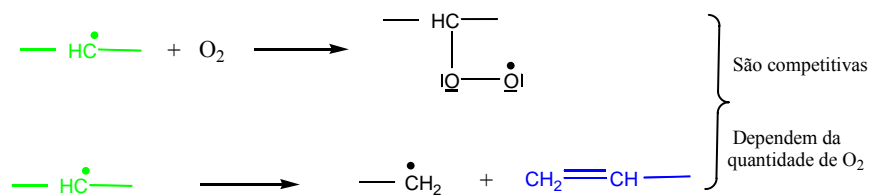
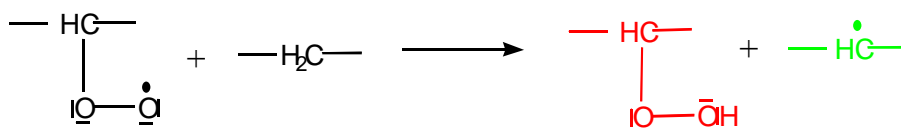


Figura 2.9 – Formação do radical peróxido

### PROPAGAÇÃO DA CADEIA

P.1 -



P.2

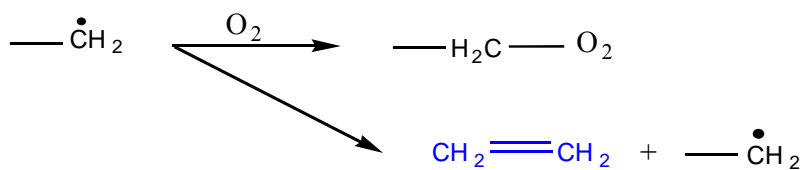
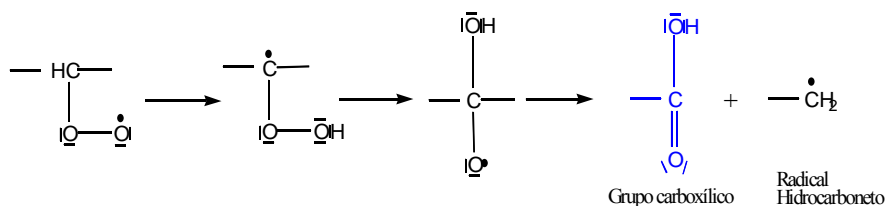


Figura 2.10 – Formação do grupo carboxilo e radical hidrocarboneto

P.3 - O aldeído acético é o produto volátil que se liberta em maior quantidade. Os radicais  $\text{HO}^\bullet_2$  e  $\text{OH}^\bullet$  que se formam na fase de iniciação vão produzir água e peróxidos de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



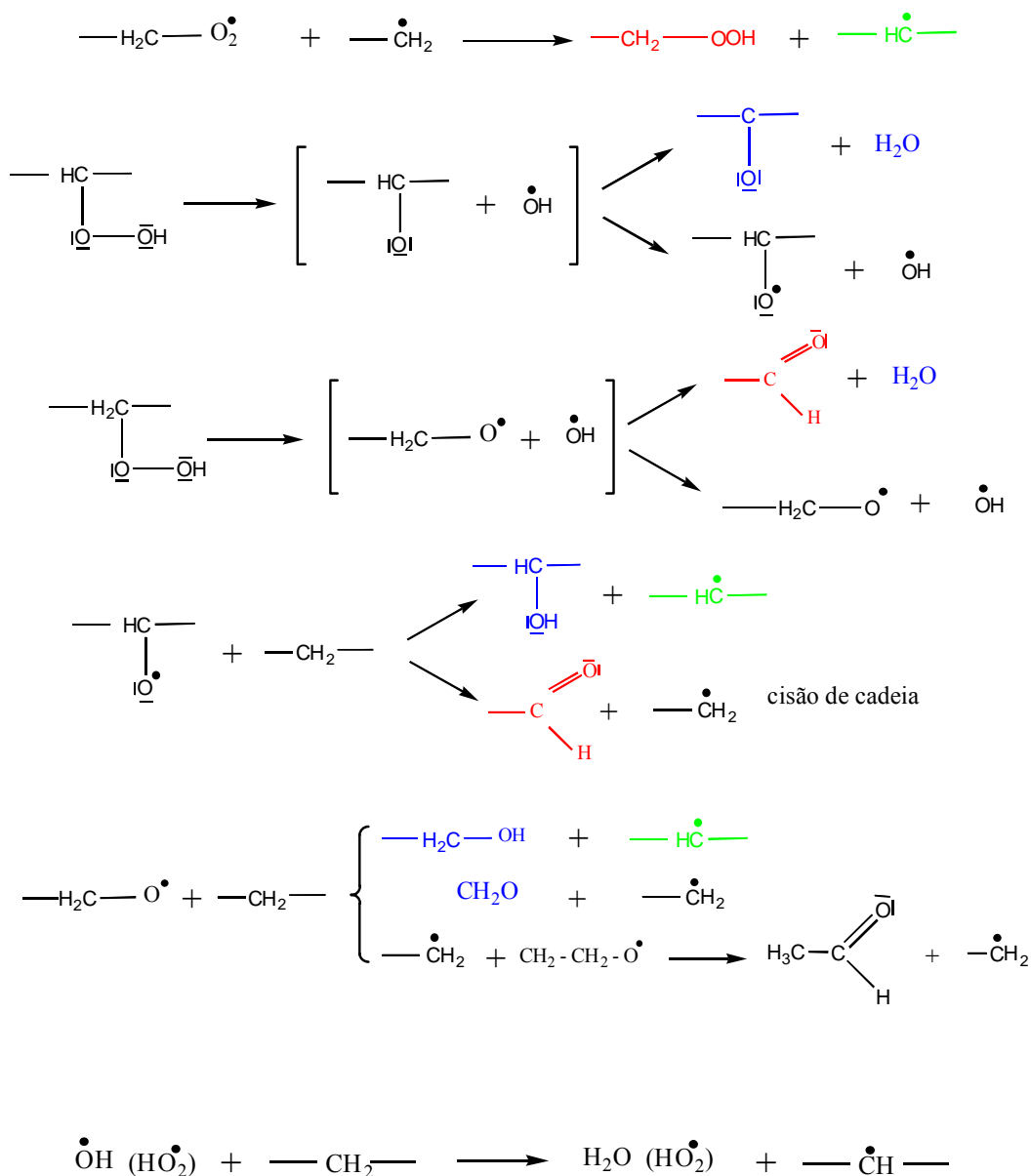


Figura 2.11 – Mecanismo de formação de peróxido de hidrogénio

Poder-se-á também observar (na oxidação controlada) a formação de uma certa quantidade de gel resultante da recombinação de radicais alquilo.

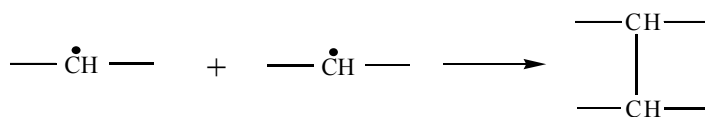


Figura 2.12 - Reticulações entre radicais alquilo



## 2.4 - Efeitos Degradativos durante o Processo de Moldação por Injeção

O processo de moldação por injeção submete o polímero a transformar a uma intensa carga termo-mecânica, nomeadamente durante as fases de plasticização (em que o polímero sólido é convertido num fluido viscoso) e de injeção (onde se efectua o enchimento da cavidade moldante por acção de pressão). Acresce ainda que, durante as restantes etapas do ciclo de moldação, o material fundido é mantido a temperaturas elevadas durante períodos de tempos significativos (tipicamente da ordem de alguns minutos) o que, que presença do oxigénio da atmosfera vai potenciar a ocorrência de reacções termo-oxidativas [Crowford (1988), Cunha (1991), Rideal et al. (1976), Johnston (1986)].

Durante as fases de plasticização e injeção, os efeitos térmicos [Mani et al. (1993)] são acrescidos de acções mecânicas (principalmente por efeitos de corte). Esta acção mecânica pode provocar a quebra de cadeias (sobretudo quando o material é submetidos a velocidades de corte muito elevadas, caso do escoamento em ataques) e sobreaquecimentos localizados, devido a fenómenos de dissipação viscosa.

Assim, as variáveis determinantes no processo degradativo de termoplásticos em moldação por injeção são:

- a) fase de plasticização - temperaturas no cilindro, velocidade de rotação do fuso e contra-pressão;
- b) fase e injeção - temperaturas do cilindro (sobretudo do bico), caudal de injeção (velocidade de avanço do fuso) e geometria da moldação;
- c) outras fases - temperaturas do cilindro.

## 2.5 – Referências

ABBAS, K. B. - Degradational effects on bisphenol-A polycarbonate extruded at high shear stresses. **Polymer**. Vol. 22: nº 6 (1981), p.836 – 841.

ABBAS, K. B.; KNUTSSON, A. B.; BERGLUND S. H. - New thermoplastics from old. **Chemtech**. **8**, 502 (1978).

BERNARDO, C. A. - **Derivation and validation of models to predict the properties of mixtures of virgin and recycled polymers**. Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling, **NATO ASI Series E**, p. 215, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1998.

ADAMS, W. P.; COSTEAUX, S. - Thermorheological Behavior of Polyethelene. Effects Microestruure and Long Chain Branching. **Macromolecules**. Vol. 34: nº 18 (200), p. 6281-6293

BERNARDO, C. A.; CUNHA, A. M.; OLIVEIRA, M. J. - An algorithm for predicting the properties of parts incorporating recycled polymers. **Advances in Polymer Technology**. Vol. 15: nº 3 (1996), p. 215-221.

BERNARDO, C. A.; CUNHA, A. M.; OLIVEIRA, M. J. - The effect of the fibre reinforcement on the properties of reprocessed polycarbonate. **Polymer Recycling**. Vol. 2: nº 4 (1997), p. 237-250.

BERNARDO, C. A.; CUNHA, A. M.; OLIVEIRA, M. J. - The recycling of thermoplastics. Prediction of the properties of mixtures of virgin and reprocessed polyolefins. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 36: nº 4 (1996), p. 511-519.

BRYDSON, J. A. – **Plastics materials**. 5<sup>th</sup> ed. London: Butterworths, 1989. 821 p ISBN 0-408-00721-4.

CROWFORD, R. J. – **Plastics engineering**. Oxford: Pergamon Press, 1988. 334 p. ISBN 0-08-026262-7.

CUNHA, A. M. - **A study on mechanical behavior of injection moulded polypropylene parts**. Braga: Universidade do Minho, 1991. Tese de Doutoramento.

DARVAS, J. – Possibilities for recycling of plastics waste. **International Polymer Science and Technology**. Vol.19: nº1 (1992), p. T40-744.

DOMININGHAUS, H. - **Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications**. 4<sup>a</sup> ed. Munich: Hanser Publishers, 1993. 785 p. ISBN -446-15723-9

DONTULA, N.; CAMPBELL, G. A.; CONNELLY, R. – A Study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 33: nº 5 (1993), p. 271-327.

HOFF, A.; JACOBSSON, S. – Thermo-oxidative degradation of low density polyethylene close to industrial processing conditions. **Journal of Applied Polymer Science**; John Wiley and Sons, Inc., Vol. 26: nº 10 (1981), p. 3409-3423.

JOHNSTON, R. T. - Degradation and Stabilization of Low Density Polyethylene During Melt Processing. **The Dow Chemical Company**. 1986. p. 169-180.

KALAY, G.; SOUSA, R. A.; REIS, R. L.; CUNHA, A. M.; BEVIS, M. J. – The Enhancement of the Mechanical Properties of a High Density Polyethylene. **J. Applied Polim. Sci.**; John Wiley and Sons, Inc., Vol. 73 (1999), p. 2473-2483.

KLASONN, CARL – Mechanical Recycling of plastics. **Polymer Recycling**. Vol. 1: nº4 (1995), p. 213-215.

La MANTIA, F. P. – Recycling of heterogeneous plastics Waste II- The rule of modifier agents. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 42. nº 2 (1993), p. 215-218.

LEWIS, C.L.; BUSER, A.M. – Effect of reprocessing pre- consumer polyethylene in an Injection Molding Environment. U.S.A. Williamsport: Pennsylvania College of Technology. 1998. 5 p.

LIU, Z. Q.; YI, X. –S.; BERNARDO, C.A.; CUNHA, A. M. - Key properties to understand the performance of polycarbonate reprocessed by injection moulding. **J. Appl. Polymer Sci.** Vol. 77 (2000), p.1393-1400.

MANI, R.; SINGH, R. P.; SIVARAM, S. - Ethylene-Propylene copolymers: Some aspects of thermal-and photo-degradation and stabilization. (U.K.): Elsevier Science Publishers Ltd, **Trip** Vol. 1: nº 10 october (1993), p. 322-328.

MATWEB. Material property data. Overview (LD, HD, LLD) Polyethylene, Injection Molded, [www.matweb.com/](http://www.matweb.com/).

MENGES, G. – Basis and technology of plastics recycling. **International Polymer and Technology**. Vol. 20: nº 5 (1993), p.20-27.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. - **Materials Science of Polymers for Engineers**. Munich: Hanser Publishers, 1995. 492 p. ISBN 3-446-172610.

RIDEAL, G. R.; PADGET, J. C. - The thermal-mechanical degradation of high density polyethylene. **J. Polymer Sci.** (Symposium) nº 57 (1976), p.1-15.

SCHOTT, N. R.; LAK, L.; SMOLUK G. - *Recycle calculations in plastics extrusion*. **SPE ANTEC** Tech. Papers **20**, 43 (1974).

SHEA, J. W.; NELSON, E. D.; CAMMONS, R. R.. The effect of recycling on the properties of the injection molded polycarbonate. **SPE ANTEC** Tech. Papers **21**, 614 (1975).

SHRIVES. K. – Recycling plastics waste. **International Polymer Science and Technology**. Vol.18: nº12 (1991), p. T45-749.

THRONE, J. - Effect of recycle on properties and profits: algorithms. **Adv. Polym. Techn.** **7**, 347 (1987).

TALL, S.; ALBERTSON, A. C.; KARLSSON, S. – Recycling of mixed plastic fractions: mechanical properties of multicomponent extruded polyolefin blends using response surface methodology. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 70 (1998), p. 2381-2390.

TÜDÖS, F.; IRING, M.; KELEN, T. - **International Conference of Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers**. Lucerne: Switzerland, 1985.

UNIVATION. Market information. [www.univation.com/search/index.asp](http://www.univation.com/search/index.asp).

