SERAFINA GUIMARÃES BAPTISTA
Licenciada em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

RECICLAGEM MECÂNICA DE PLÁSTICOS MISTOS

Dissertação submetida para obtenção do grau académico de Mestre em Engenharia do Ambiente,
ramo Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais

Sob orientação de:

Professor Doutor Carlos Albino Veiga da Costa

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e

Professor Doutor Manuel Afonso Magalhães da Fonseca e Almeida

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Julho de 2004

AGRADECIMENTOS

Ao terminar este trabalho gostaria de agradecer a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a sua realização.

Aos meus orientadores científicos, Prof. Carlos Costa e Prof. Manuel Fonseca Almeida, desejo expressar o meu profundo reconhecimento pela confiança, apoio, incentivo e disponibilidade na partilha de conhecimentos, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

A todos os meus colegas de gabinete, pela camaradagem e apoio sempre demonstrados e em especial, ao Jorge, por todos os conselhos, críticas e apoio nos incidentes/acidentes informáticos.

Ao Prof. Adélio Mendes por me ter facilitado a utilização da aplicação informática *JMP*, o que foi um enorme contributo.

À FEUP o apoio dado, em especial ao Departamento de Engenharia Química, que colocou à minha disposição o espaço e os meios necessários para o bom desenvolvimento da componente experimental da tese que agora apresento.

A todos os meus colegas da FEUP que, apesar de integrados noutras unidades de investigação, foram fundamentais para manter a energia e o entusiasmo em alta, e a quem irei sempre associar mais uma boa época na FEUP.

Não posso deixar de mencionar a disponibilidade das empresas que me facultaram os materiais necessários ao desenvolvimento da parte experimental deste trabalho, a quem muito agradeço, nomeadamente à *Selenis*, na pessoa do Dr. Rui Toscano, à *Borealis*, na pessoa do Eng.º Paulo Cavacas, à *Poliversal*, na pessoa da Eng.ª Clara Cramez e à *Uponor*, nas pessoas dos Eng.ºs Manuel Silva e Rui Pimentel.

A todos os meus amigos, que não vou mencionar explicitamente pois não é necessário, a minha gratidão por partilharem as suas vidas comigo, não só agora mas sempre. São todos fantásticos! Muito Obrigada pelos excelentes momentos passados.

Por último, mas não menos importante, o meu profundo reconhecimento à minha família por todo o apoio e encorajamento. Em especial para com os meus pais e irmã estou eternamente grata por todo o carinho, paciência e compreensão ao longo de mais esta etapa. Muito Obrigada pelo esforço, pois nem sempre foi fácil.

BIBLIOTECA FE

A todos aqueles que, não tendo mencionado, desde a comunidade científica a outros contextos, ajudaram de alguma forma a concretizar este trabalho, o meu sincero agradecimento.

Bem-haja a todos!

SUMÁRIO

Com este trabalho pretendeu-se estudar a possibilidade de realizar a reciclagem mecânica de resíduos de plástico mistos, demonstrando que o potencial de retoma e reciclagem destes materiais é muito maior que o que realmente acontece. Por esta via, pode aumentar-se o cumprimento das metas de reciclagem impostas pela UE.

Neste trabalho de investigação efectuou-se uma análise do tipo exploratório, tendo sido cumpridos os seguintes objectivos:

- ⇨ Estabeleceu-se uma metodologia experimental, baseada no método de Taguchi para o planeamento de experiências, de aplicação na reciclagem de misturas de plásticos. Com a metodologia estabelecida pretendeu-se minimizar o esforço experimental e facilitar o processo de melhoria dos resultados;
- ⇨ Obtiveram-se condições apropriadas à reciclagem de misturas de plásticos com base na maximização da resistência à compressão dos provetes reciclados produzidos. Fizeram-se variar as condições operatórias julgadas influentes em cada caso, nomeadamente a composição das misturas, a temperatura de fusão, o tempo de residência em estufa, a pressão aplicada na moldação e as granulometrias dos diversos materiais;
- ⇨ Validou-se a metodologia através da produção de ladrilhos para utilização em pavimento (produzidos em tamanho real), com equipamento simples e robusto, tendo-se verificado a possibilidade de enformação através de um processo de moldação por compressão.

Os plásticos objecto deste estudo (Polietileno de baixa densidade, Polietileno de alta densidade, Polipropileno, Poliestireno, Policloreto de vinilo e Polietilenotereftalato) foram escolhidos por razões de representatividade nos RSU nos quais ocorrem em maior abundância.

Como ponto de partida realizaram-se experiências com granulados virgens para tirar algumas conclusões na ausência de possíveis contaminantes dos plásticos nos resíduos. De seguida refinaram-se os resultados realizando experiências com resíduos de embalagem limpos.

Os resultados conseguidos, bastante aceitáveis para o desempenho requerido, foram obtidos nas condições óptimas seguintes:

- Composição da mistura: 30% de poliolefinas;
- Temperatura de operação: 190 ºC;
- tempo de residência em estufa: 90 min;
- pressão aplicada na moldação: 50 bar;

Nestas condições, o ensaio de confirmação aponta para a tensão de compressão média a 4% de extensão de 13,28 MPa, de acordo com os resultados estimados a partir de ensaios anteriores realizados com base na metodologia aplicada. Na verdade, o intervalo de confiança a 95% é estimado como sendo o de [9,269; 17,36] MPa.

As peças em tamanho real (ladrilhos 15x15cm^2) para aplicação em pavimento, produzidas nas condições indicadas, apresentam à vista e ao toque boa qualidade de enformação e agregação dos materiais.

ABSTRACT

This work presents a viability study related to the mechanical recycling of mixed waste plastics and shows that the recycling potential is much higher than what is seen on the ground. As a consequence it is easier to reach EU recycling targets.

The object of this research was to perform an exploratory analysis and the following objectives were fulfilled:

- ⇨ An experimental methodology to be applied to a mixed plastics recycling process, based on the Taguchi experimental design method was established. Using this methodology it was intended to minimise the experimental effort and to facilitate the result optimisation process;
- ⇨ Appropriate conditions to recycle plastics mixtures, based on the maximisation of the compressive strength of the test pieces produced were achieved. To reach this objective, a systematic study was performed varying the operating conditions that were suspected to influence the performance, such as mixture composition, operating temperature, holding time in oven, pressure applied in compression moulding and the granulometric distribution of the mixture components.
- ⇨ The methodology was validated via the production of a floor covering tiles (produced in real size). The conformation capacity was verified in a compression moulding process using simple and robust equipment.

The materials studied in this work (High Density Polyethylene, Low Density Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene, PVC and PET) were chosen due to the fact that they are representative in the MSW stream.

As a starting point, to check for the effect of possible contaminants, experiments were first carried out making use of virgin materials, and then followed up by studies using clean wastes from packaging.

Results obtained found to produce a satisfactory performance, and required the following conditions:

- ⇨ A mixture with 30% of polyolefins.
- ⇨ An operating temperature of 190 ºC.
- ⇨ A residence time in the oven of 90 min.
- ⇨ An applied compression moulding pressure of 50 bar.

Under these conditions, the result obtained for a validation experiment, with an average compressive stress at 4% of extension, was 13,28 MPa. This value was in the range of the 95% confidence interval which is estimated as [9,269; 17,36] MPa.

Also making use of the previous conditions it was possible to produce full size parts (paving tiles 15 x 15 cm^2) for application in floor coverings. Good results, in terms of conformation and material aggregation, were demonstrated both in the feel and appearance of this product.

RÉSUMÉ

Avec ce travail, on se propose d'étudier la possibilité d'organiser le recyclage mécanique de mixtures de résidus de plastique, en tentant de démontrer que le potentiel de récupération et recyclage de ces matériaux est bien plus grand que ce dont on en fait aujourd'hui. Dans le cas où cette solution de recyclage est un succès, il serait plus facile d'atteindre les taux de recyclage imposés par l'Union Européenne.

Dans ce travail d'investigation, on a effectué une analyse de type exploratoire. Ainsi, les objectifs suivants ont été accomplis:

- ⇨ On a établi une méthodologie expérimentale appliquée au recyclage de mélanges de plastiques, et basée sur la méthode de Taguchi pour l'agencement des paramètres expérimentaux. Avec cette méthode, on a désiré minimiser l'effort expérimental et faciliter le procédé d'optimisation des résultats;
- ⇨ On a obtenu de conditions appropriées au recyclage de mélanges de plastiques avec comme objectif la maximisation de la résistance à la compression des éprouvettes obtenues à partir des mélanges de plastiques recyclés. On a fait varier les conditions opératoires jugées pertinentes dans chaque cas, en particulier, la composition des mélanges, la température à laquelle le mélange est réalisé en étuve, le temps de cuisson du mélange, la pression appliquée durant le moulage des mixtures, la granulométrie des divers matériaux;
- ⇨ On a validé la méthodologie à travers la production de revêtements de sols (de type carrelage et de taille réelle) obtenus avec un équipement simple et robuste, afin de vérifier les capacités de moulage sous pression.

Les plastiques qui font l'objet de cette étude (Polyéthylènes basse densité et haute densité, Polypropylène, Polystyrène, PVC et Polyéthylène térephtalate) furent choisis car ce sont les plastiques les plus courants dans les Résidus Solides Urbains.

Comme point de départ, les expériences furent réalisées avec des granulés de plastique vierge (non de déchet), afin de mettre en évidence l'effet de possible contamination des plastiques dans les résidus. Ensuite, les expériences furent obtenues avec des résidus d'emballage nettoyés.

Les résultats obtenus, considérés acceptables pour les performances exigées, on été obtenus avec les conditions optimales suivantes:

- la composition: 30% de polyoléfines;
- la température: 190 °C;
- temps de résidence dans l'étuve: 90 min;
- pression appliquée durant le moulage: 50 bars.

Dans ces conditions, l'essai de confirmation a conduit à une valeur moyenne de 13,28 MPa pour la tension de compression à 4% d'extension. Ce qui est en accord avec les résultats estimés qui, pour les mêmes conditions, sont dans un intervalle de confiance a 95% de [9,269, 17,36] MPa.

De même, pour les conditions indiquées plus haut, il fut possible de produire des pièces de taille réelle (carrelage de 15x15 cm^2) pour applications de revêtement de sol. Ces pièces présentent à première vue, de bons résultats en termes de moulage et d'agrégation des matériaux.

ÍNDICE

ÍNDICE ---------- **13**

LISTA DE TABELAS ---------- **17**

LISTA DE FIGURAS ---------- **21**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS ---------- **23**

1 INTRODUÇÃO ---------- **27**

1.1 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE ---------- 27

1.2 ENQUADRAMENTO ---------- 28

1.2.1 A GESTÃO INTEGRADA DE RESÍDUOS ---------- 30

1.2.2 OS PLÁSTICOS NOS RSU ---------- 34

1.3 PLÁSTICOS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS ---------- 39

1.3.1 PRINCIPAIS TERMOPLÁSTICOS NA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM ---------- 41

1.3.2 ADITIVOS COMUNS PARA POLÍMEROS ---------- 47

1.3.3 MISTURA DE POLÍMEROS ---------- 51

1.3.3.1 Compatibilização de polímeros e reologia ---------- 55

1.3.4 PROCESSAMENTO DE TERMOPLÁSTICOS ---------- 58

1.4 RECICLAGEM ---------- 65

1.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS ---------- 65

1.4.2 A RECICLAGEM EM NÚMEROS ---------- 68

1.4.3 RECICLAGEM - CLASSIFICAÇÃO ---------- 71

1.4.4 RECICLAGEM DE PLÁSTICO HOMOGÉNEO ---------- 76

1.4.4.1 Reciclagem Química ---------- 76

1.4.4.2 Reciclagem mecânica ---------- 78

1.4.5 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS MISTOS ---------- 83

1.4.5.1 Reciclagem Química ---------- 83

1.4.5.2 Reciclagem Mecânica ---------- 86

1.5 OBJECTIVOS DESTE TRABALHO ---------- 97

2 A ABORDAGEM EXPERIMENTAL ---------- **99**

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS ---------- 99

2.2 METODOLOGIA ---------- 101

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS ---------- 106

2.3.1 MATERIAIS VIRGENS ---------- 106

2.3.2 RESÍDUOS LIMPOS ---------- 106

2.4 EQUIPAMENTO E MATERIAIS UTILIZADOS ---------- 107

2.5 PROCEDIMENTO PARA A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ENSAIOS MECÂNICOS ---------- 108

2.5.1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS ---------- 108

2.5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PROVETES ---------- 110

2.5.3 ENSAIOS MECÂNICOS ---------- 111

2.6 MÉTODOS ESTATÍSTICOS UTILIZADOS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS ---------- 113

2.6.1 O MÉTODO DE TAGUCHI ---- 113
2.6.1.1 Análise de variância (ANOVA) ---- 116
2.6.1.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores ---- 121

3 EXPERIÊNCIAS COM GRANULADOS VIRGENS: RESULTADOS E DISCUSSÃO -- 125

3.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 1 ---- 125
3.1.1 PLANEAMENTO ---- 125
3.1.2 OS PROVETES ---- 130
3.1.3 RESULTADOS ---- 133
3.1.3.1 Análise de variância ---- 134
3.1.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores ---- 137
3.1.4 CONCLUSÕES ---- 143
3.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 2 ---- 144
3.2.1 PLANEAMENTO ---- 144
3.2.2 OS PROVETES ---- 146
3.2.3 RESULTADOS ---- 148
3.2.3.1 Análise de variância ---- 149
3.2.4 CONCLUSÕES ---- 151
3.3 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 3 ---- 152
3.3.1 PLANEAMENTO ---- 152
3.3.2 OS PROVETES ---- 156
3.3.3 RESULTADOS ---- 158
3.3.3.1 Análise de variância ---- 159
3.3.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores ---- 163
3.3.4 CONCLUSÕES ---- 167

4 EXPERIÊNCIAS COM RESÍDUOS: RESULTADOS E DISCUSSÃO ---- 169

4.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 4 ---- 169
4.1.1 PLANEAMENTO ---- 169
4.1.2 OS PROVETES ---- 171
4.1.3 RESULTADOS ---- 173
4.1.3.1 Análise de variância ---- 174
4.1.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores ---- 178
4.1.4 CONCLUSÕES ---- 182
4.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 5 ---- 183
4.2.1 PLANEAMENTO ---- 183
4.2.2 OS PROVETES ---- 185
4.2.3 RESULTADOS ---- 187
4.2.3.1 Análise de variância ---- 188
4.2.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores ---- 193
4.2.4 CONCLUSÕES ---- 197
4.3 RESUMO DOS RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS ---- 198
4.4 AMOSTRAS QUADRANGULARES ---- 200

5 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO ---- 203

5.1 CONCLUSÕES ---------- 203
5.2 TRABALHO FUTURO ---------- 206

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ---------- 207

ANEXOS ---------- 215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – RSU produzidos em 1995 e previsões para 2000 e 2005 32
Tabela 1.2 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PEBD 42
Tabela 1.3 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PEAD 43
Tabela 1.4 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PP 44
Tabela 1.5 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PVC 45
Tabela 1.6 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PS 45
Tabela 1.7 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PET 46
Tabela 1.8 – Miscibilidade de alguns tipos de polímeros comuns [29] 53
Tabela 1.9 – Código SPI para os materiais usualmente utilizados em embalagem [35] 66
Tabela 1.10 – Recuperação de resíduos de plástico na Europa Ocidental [20] 70
Tabela 2.1 – Polímeros virgens utilizados nas experiências 106
Tabela 2.2 – Resíduos limpos utilizados nas experiências 106
Tabela 3.1– Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 1 127
Tabela 3.2 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 1 128
Tabela 3.3 – Matriz L18, utilizada no planeamento das experiências da série 1 128
Tabela 3.4 – Diâmetros médios das fracções granulométricas obtidas para a série de experiências 1 129
Tabela 3.5 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 1 130
Tabela 3.6 – Tensão de compressão a 4% de extensão – série de experiências 1 133
Tabela 3.7 – ANOVA para o modelo global utilizando o índice S/R – série de experiências 1 134
Tabela 3.8 – ANOVA por factor, utilizando o índice S/R – série de experiências 1 135
Tabela 3.9 – Média das observações por nível, na série de experiências 1 137
Tabela 3.10 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 1 141
Tabela 3.11 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados, tendo em conta S/R – série de experiências 1 141
Tabela 3.12 – S/R_{opt} estimado e intervalo de confiança – série de experiências 1 141
Tabela 3.13 – Ensaio de confirmação da série de experiências 1 142
Tabela 3.14 – Factores do estudo e os seus níveis, na série de experiências 2 144
Tabela 3.15 – Diâmetros médios das fracções granulométricas obtidas para o PET na série de experiências 2 145
Tabela 3.16 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 2 145
Tabela 3.17 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 2 145
Tabela 3.18 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 2 146
Tabela 3.19 – Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 2 148

Tabela 3.20 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 2 149
Tabela 3.21 – Volumes totais da mistura antes da fusão 152
Tabela 3.22 – Massa e dimensões dos provetes produzidos com areia, PVC, $CaCO_3$ e serrim, para avaliar o grau de empacotamento e resistência à compressão 153
Tabela 3.23 – Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 3 154
Tabela 3.24 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 3 155
Tabela 3.25 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 3 155
Tabela 3.26 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 3 156
Tabela 3.27 – Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 3 158
Tabela 3.28 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 3 159
Tabela 3.29 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 3 160
Tabela 3.30 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 3 160
Tabela 3.31 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 3 161
Tabela 3.32 – Média das observações por nível, na série de experiências 3 163
Tabela 3.33 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 3 165
Tabela 3.34 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 3 165
Tabela 3.35 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para a opção de crivagem de factores – série de experiências 3 166
Tabela 3.36 – Tensão de compressão a 4% de extensão para o ensaio de confirmação da série de experiências 3 166
Tabela 4.1 – Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 4 169
Tabela 4.2 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 4 170
Tabela 4.3 – Matriz L9 utilizada no planeamento das experiências da série 4 170
Tabela 4.4 – Massa e dimensões dos provetes na série de experiências 4 171
Tabela 4.5 – Tensão de compressão a 4% de extensão para a série de experiências 4 173
Tabela 4.6 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total od índice S/R – série de experiências 4 174
Tabela 4.7 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 4 175
Tabela 4.8 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 4 175
Tabela 4.9 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 4 176

Tabela 4.10 – Média das observações por nível, na série de experiências 4 178
Tabela 4.11 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 4.....180
Tabela 4.12 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 4.....181
Tabela 4.13 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para o método de crivagem de factores – série de experiências 4 181
Tabela 4.14 – Resultados do ensaio de confirmação da série de experiências 4.....181
Tabela 4.15 – Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 5 183
Tabela 4.16 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 5 184
Tabela 4.17 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 5 184
Tabela 4.18 – Caracterização dos provetes da série de experiências 5 185
Tabela 4.19 – Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 5 187
Tabela 4.20 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 5 188
Tabela 4.21 – ANOVA por factor com pooling, com o índice S/R – série de experiências 5 .189
Tabela 4.22 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 5 190
Tabela 4.23 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 5 190
Tabela 4.24 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 5.....191
Tabela 4.25 – Média das observações por nível, na série de experiências 5 193
Tabela 4.26 – Níveis óptimos dos parâmetros obtidos na série de experiências 5 195
Tabela 4.27 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 5.....195
Tabela 4.28 – S/R_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para o *pooling* do factor menos influente – série de experiências 5 196
Tabela 4.29 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para a crivagem de factores – série de experiências 5.....196
Tabela 4.30 – Resultados do ensaio de confirmação da série de experiências 5.....196
Tabela 4.31 – Quadro resumo dos resultados das experiências realizadas com resíduos....198
Tabela 4.32 – Tabela ANOVA para o modelo de regressão.....199
Tabela 4.33 – Coeficientes de regressão 199

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Composição física média dos RSU [19] 35
Figura 1.2 – Fracção do plástico nos RSU [19] 35
Figura 1.3 – Embalagens por tipo de material (% do total de embalagens) [19] 36
Figura 1.4 – Evolução da produção de RSU na Lipor [19] 36
Figura 1.5 – Evolução do plástico nos RSU na Lipor [19] 37
Figura 1.6 – Esquema de um molde de um processo de moldação por compressão [3] 60
Figura 1.7 – Esquema de um molde de um processo de moldação por transferência: 61
Figura 1.8 – Esquema de uma extrusora [24] 62
Figura 1.9 – Esquema de um parafuso típico de extrusão [34] 62
Figura 1.10 – Esquema de um processo de moldação-sopro [3] 63
Figura 1.11 – Esquema de um processo de moldação por injecção [34] 64
Figura 1.12 – Quantidade de plástico recuperado entre 1991-2000, na Europa Ocidental [20] 68
Figura 1.13 – Taxa de resíduos plástico recuperado entre 1991-2000, Europa Ocidental [20] 69
Figura 2.1 – Fluxograma representativo da metodologia usada no estudo 101
Figura 2.2 – Molde Cilíndrico 107
Figura 2.3 – À esquerda, prensa com molde quadrangular, à direita, moinho Retch 107
Figura 2.4 – Granulados virgens utilizados, após redução de calibre com a grelha de 4,0 mm 108
Figura 2.5 – Resíduos utilizados (mais grosseiros), após redução de calibre com a grelha de 10,0 mm 109
Figura 2.6 – Resíduos utilizados (mais finos), após redução de calibre com a grelha de 4,0 mm 109
Figura 2.7 – Determinação do "ponto de deformação zero" (a) e da força correspondente a uma extensão de 4% (b) [77] 111
Figura 2.8 – Exemplos de gráficos de interacção entre os factores A e B e do seu efeito na resposta medida 121
Figura 3.1 – Provetes 10 da série de experiências 1: 131
Figura 3.2 – Provetes 14 da série de experiências 1: 131
Figura 3.3 – Provetes 6, 7, 8, 9 11 e 12, da série de experiências 1, antes do ensaio de compressão 132
Figura 3.4 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta a média de σ_4 e o índice S/R, na série de experiências 1. 138
Figura 3.5 – Interacção dos parâmetros da série de experiências 1. 139
Figura 3.6 – Provetes 4 da série de experiências 2: 146
Figura 3.7 – Provetes 8 da série de experiências 2: 147
Figura 3.8 – Provetes obtidos pela substituição do PET por areia, PVC, serrim e $CaCO_3$ 152

Figura 3.9 – Provetes 1 da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão. 157
Figura 3.10 – Provetes 3 da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão. 157
Figura 3.11 – Conjunto dos provetes da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão. 157
Figura 3.12 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R σ_4, na série de experiências 3.....163
Figura 3.13 – Interacção dos parâmetros da série de experiências 3 164
Figura 4.1 – Provetes 1 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão 171
Figura 4.2 – Provetes 3 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão 172
Figura 4.3 – Provetes 5 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão 172
Figura 4.4 – Conjunto de provetes da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão 172
Figura 4.5 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R, na série de experiências 4 178
Figura 4.6 – Interacção dos factores da série de experiências 4 179
Figura 4.7 – Provetes 2 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão 185
Figura 4.8 – Provetes 3 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão 186
Figura 4.9 – Provetes 5 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão 186
Figura 4.10 – Conjunto dos provetes da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão 186
Figura 4.11 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R, na série de experiências 5.....193
Figura 4.12 – Interacção dos factores da série de experiências 5 194
Figura 4.13 – Imagens de um ladrilho de grande espessura (18,05 mm), produzido com resíduo mais fino. À esquerda temos a imagem do topo da peça e à direita a imagem da base da mesma 200
Figura 4.14 – Imagens de um ladrilho de grande espessura (7,96 mm), produzido com resíduo mais grosseiro. À esquerda temos a imagem do topo da peça e à direita a imagem da base da mesma 200

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_l	somatório das observações no nível A_i
$\overline{A}_i$	média das observações sob o nível A_l
$\overline{A}_m$	média das observações no nível óptimo de A
ABS	Poliacrilo-butadieno-estireno
ACV	Análise de Ciclo de Vida
APME	Association of Plastics Manufacturers in Europe
$\overline{B}_j$	média das observações no nível óptimo de B
$\overline{C}_k$	média das observações no nível óptimo de C
DEP	Dirk European Plastics
DQM_A	desvio quadrático médio do factor A (genérico)
DQM_e	desvio quadrático médio do erro
EPIC	Environment and Plastics Industry Council
EPS	poliestireno expandido
$F(1, \nu_e)$	valor tabelado de F para o nível de confirmação desejado
F_4	força correspondente à extensão de 4%
F_A	estatística F para o factor A (genérico)
FCC	craqueamento catalítico em leito fluidizado
F_M	força máxima
$G_{_olefinas}$	granulometria das poliolefinas
$G_{_PET}$	granulometria do PET
$G_{_PS}$	granulometria do PS
$G_{_PVC}$	granulometria do PVC
HFP	hexafluoropropeno
IC	intervalo de confiança para o valor estimado, a um determinado nível de confiança
k_A	número de níveis do factor A
n	número de repetições de um ensaio
n_{A_l}	número de observações no nível A_l
N	número total de observações
N_e	número efectivo de réplicas
P_A	percentagem de contribuição do factor A (genérico)
PC	Policarbonato

PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PERSU	Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos
PET	polietileno tereftalato
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PTFE	politetrafluoetileno
PVC	policloreto de vinilo
r	tamanho da amostra do ensaio de confirmação
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S/R	índice sinal/ruído
S/R_{meM}	índice sinal/ruído menor é melhor
S/R_{MeM}	índice sinal/ruído maior é melhor
S/R_{NeM}	índice sinal/ruído nominal é melhor
S_0	área inicial de secção recta do provete
s^2	variância do erro
S^3P	Solid-state Shear Pulverization
SBR	borracha de butadieno-estireno
SIGRE	Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagem
SPI	Society of the Plastics Industry, Inc.
SPV	Sociedade Ponto Verde
S_S	razão de substituição
SS_A	somatório dos quadrados do factor A
SS_{AB}	somatório dos quadrados da interacção entre os factores A e B, se existirem
SS_e	somatório dos quadrados do erro
SS_T	somatório total dos quadrados
T	somatório de todas as observações
$\overline{T}$	média global de todas as observações
TFE	tetrafluoroetileno
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão

X_4	deslocamento para a extensão de 4%
X_m	deslocamento para a força máxima
y_i	valores individuais da resposta(resultados experimentais)
Y_{opt}	valor esperado de resposta nas condições óptimas

Símbolos Gregos

ν_A	número de graus de liberdade de A (genérico)
ν_e	número de graus de liberdade do erro
$\nu_{média}$	Número de graus de liberdade da média (sempre igual a 1)
ν_{total}	número total de graus de liberdade
$\nu_{total_{opt}}$	Soma do graus de liberdade dos factores usados para estimar Y_{opt}
σ_4	Tensão de compressão a 4% de extensão

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

A estrutura da tese é a que se esquematiza a seguir:

Capítulo 1 – Introdução

- Introdução ao trabalho proposto, fazendo um breve enquadramento da situação dos RSU e legal;
- Fundamentos teóricos relativos aos plásticos;
- Generalidades sobre reciclagem;
- Resumo do estado da arte relativamente à reciclagem mecânica de plásticos mistos;
- Objectivos do trabalho.

Capítulo 2 – A Abordagem experimental

- Fundamentos teóricos relativos aos métodos estatísticos usados quer no planeamento das experiências quer no tratamento dos resultados;
- Apresentação dos materiais, equipamentos e metodologias experimentais utilizadas.

Capítulo 3 – Experiências com granulados virgens: Resultados e Discussão

- Apresenta-se o planeamento de cada série de experiências realizadas com polímeros virgens;
- Apresentam-se os resultados e respectiva discussão para cada uma das séries experimentais referidas.

Capítulo 4 – Experiências com resíduos: Resultados e Discussão

- Apresenta-se o planeamento de cada série de experiências realizadas com resíduos;
- Apresentam-se os resultados e respectiva discussão para cada uma das séries experimentais referidas;
- Produção de ladrilhos para utilização em pavimento, para validação das condições óptimas identificadas nas séries experimentais anteriores numa aplicação de tamanho real.

Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro;

- Apresentam-se as conclusões gerais do estudo realizado;
- Fazem-se sugestões para desenvolvimento de trabalhos na sequência deste estudo, tendo em vista aprofundar alguns aspectos que resulte numa melhor compreensão do processo de reciclagem mecânica de plásticos mistos.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

1.2 ENQUADRAMENTO

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são "os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que em qualquer dos casos, a produção diária não exceda 1100 L por produtor." (definição legal D.L. 239/97 de 9 de Setembro) [1].

No passado, estes resíduos praticamente não constituíam problema. A quase totalidade dos objectos utilizados recorria a materiais de origem vegetal ou animal, que, regressados à terra, se decompunham naturalmente nos seus constituintes elementares, integrando um novo ciclo de vida. Para além disso, a densidade populacional era suficientemente pequena para que se a acumulação desses resíduos acontecesse, não tivesse consequências significativas.

Sobretudo ao longo do século passado todo este panorama se alterou. O novo potencial tecnológico e científico desenvolvido permitiu sintetizar uma enorme variedade de novos materiais, entre os quais os plásticos.

É incontestável a importância dos plásticos no dia-a-dia das sociedades desenvolvidas. Estes materiais vieram facilitar a vida na sociedade moderna, estando presentes nas mais variadas actividades económicas: construção civil, electrónica, indústria automóvel, medicina, indústria de embalagens e muitas outras. A grande maioria dos consumidores nem se apercebe que vive rodeado de objectos de plástico.

A acompanhar a evolução tecnológica surgiram os desenvolvimentos na embalagem dos bens, tendo os materiais de plástico aparecido numa variada gama de aplicações em embalagem porque são leves, resistentes e eficientes, como nenhum outro material, na protecção e entrega dos produtos no ponto de venda. Os plásticos são considerados alternativas baratas à maior parte dos materiais comuns, tais como a madeira, o metal e o vidro.

Em termos de mercados utilizadores, os sectores automóvel e o dos brinquedos são os mais visíveis, não sendo, no entanto, os maiores. O sector de embalagem é, sem sombra de dúvidas, o maior mercado utilizador de plásticos, situação que irá certamente manter-se. Na Europa a indústria de embalagem consome 40% do plástico produzido (Primeiro de Janeiro – Dossier "os Plásticos", de 19 de Janeiro de 2003)[2]. Segundo a mesma fonte, no mercado da embalagem o maior consumidor de embalagens de plástico é o sector agro-alimentar, o qual é responsável por 65% das suas aplicações. Apesar de os plásticos serem utilizados em mais de 50% dos

produtos alimentares, correspondem apenas a 15,2% do peso das embalagens no mercado.

Porém, a utilização massiva dos plásticos na embalagem não aconteceu até à década de 70. Segundo Muccio [3], a utilização generalizada dos plásticos surge com a explosão do consumo dos produtos de electrónica na década de 70, tendo-se tornado um desafio para produtos como calculadoras, equipamentos de vídeo e áudio e sistemas de telecomunicações.

São aplicações típicas de plásticos no sector de embalagem, as seguintes:

- garrafas de água, sumos e refrigerantes, vinagre, detergentes e produtos de higiene;
- filmes e sacos;
- espumas de embalagem;
- caixas de CD;
- copos de iogurte;
- tabuleiros diversos.

Contudo a comodidade tem um preço. A utilização de embalagens descartáveis de plástico origina mais Resíduos Sólidos Urbanos, o que se verifica por toda a Europa. A nível nacional, estas embalagens representam cerca de 11% do peso total de RSU e 30-40% do seu volume [4].
É, portanto, grave o problema da quantidade crescente de RSU e é evidente a necessidade de lhes dar o destino adequado. No entanto, e sem com isto tentar menosprezar o problema anteriormente referido, existem estudos, referidos pela Plastval [5], que indicam que se os plásticos fossem retirados da sua aplicação em embalagem, o volume dos resíduos domésticos iria aumentar 150%, o peso das embalagens aumentaria 300% e iria duplicar a energia consumida pela indústria de embalagem.

1.2.1 A GESTÃO INTEGRADA DE RESÍDUOS

No domínio da Gestão de Resíduos têm vindo a verificar-se diversos avanços ao longo dos tempos. O primeiro verificou-se com a adopção da hierarquia de operações, lançada e aceite pela União Europeia (UE) em 1990, na Resolução do Conselho de 7 de Maio [6] e na Resolução do Parlamento de 19 de Fevereiro de 1991 [7]. A Resolução do Conselho (97/C 76/01), de 24 de Fevereiro de 1997 [8], relativa à estratégia comunitária de gestão resíduos veio confirmar o já definido anteriormente e significou um marco importante para as políticas de gestão de resíduos. Esta resolução estabelece princípios para todos os tipos de resíduos, colocando no topo da hierarquia de operações a chamada prevenção, e privilegia as opções de valorização, incluindo a energética, em detrimento da deposição em aterro. A estratégia comunitária de gestão de resíduos tem como grande objectivo promover o desenvolvimento sustentável (satisfação das necessidades do presente, sem comprometer a satisfação das necessidades das gerações futuras). A produção de resíduos, para além de constituir uma forma de poluição, representa também uma perda importante de recursos, motivo pelo qual se atribui a principal prioridade à prevenção [9].
Em Portugal, esta estratégia foi definida pela Resolução de Conselho de Ministros nº 98/97, de 25 de Junho, com orientações que privilegiam, por esta ordem, a prevenção, a reutilização e a valorização de resíduos, tolerando apenas o tratamento e a deposição final para aqueles que não forem susceptíveis das soluções anteriores [10].

A prevenção, primeira na hierarquia de gestão de resíduos, pretende reduzir a quantidade e/ou a perigosidade dos resíduos evitando a sua produção. Em geral, pode dizer-se que a prevenção, por si só, não conduz globalmente a reduções substanciais na quantidade de resíduos, pelo que, tanto a reutilização como a reciclagem e outras vias de valorização de resíduos serão determinantes na diminuição da quantidade de resíduos para deposição em aterro [9].

A reutilização envolve uma mesma ou nova utilização do produto, após este ter cumprido a sua função original. Reduz-se desta forma a quantidade de resíduos a eliminar, assim como se verificam geralmente poupanças energéticas e de materiais.

Seguem-se outras formas de valorização de resíduos (reciclagem, compostagem e valorização energética). A reciclagem envolve o processamento de um resíduo num novo produto ou material. É uma forma importante de reduzir os consumos de

recursos não renováveis e as quantidades de resíduos enviados para aterro. A valorização orgânica consiste na transformação dos resíduos em composto corrector de solos. No caso da valorização energética, os resíduos são usados como combustíveis de substituição para produzir energia eléctrica e calor. Tem ainda como vantagem a redução do volume de deposição em aterro em cerca de 90%.

Por último é a menos desejada deposição em aterro dos resíduos. Este deverá ser o último recurso a ser utilizado para os resíduos que não podem ser reciclados ou que não tenham nenhuma outra utilização.

O grande tema de futuro com os plásticos de embalagem é a questão da deposição. De acordo com Muccio [3], os materiais de plástico constituem o 3º maior ocupante dos aterros (6-8% em peso e 16-18% em volume) nos Estados Unidos, situação que não será muito diferente na Europa. Como consequência deste problema surge legislação sobre RSU através da Directiva Comunitária 94/62/CE [11] relativa a embalagens e resíduos de embalagens. Tornou-se necessário organizar e gerir um circuito que garantisse a retoma, valorização e reciclagem de resíduos de embalagens não reutilizáveis. Em Portugal este circuito denomina-se SIGRE (Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagem), cuja entidade gestora, licenciada para o efeito, é a Sociedade Ponto Verde (SPV). Esta entidade foi constituída em 1996 englobando os embaladores, importadores (Embopar), distribuidores (Dispar), fabricantes de embalagem, retomadores (Interfileiras) e autarquias, entre outros, que definiram os princípios estruturantes organizacionais do SIGRE.

Neste sistema, os embaladores/importadores asseguram a gestão e destino final dos resíduos de embalagem, financiando-o; as autarquias efectuam a recolha selectiva das embalagens disponibilizando-as (os seus resíduos) à SPV, e os fabricantes de embalagens e de materiais de embalagem asseguram a retoma dos resíduos triados, garantindo a sua valorização ou reciclagem.

A Directiva 94/62/CE [11], o Decreto-Lei 366-A/97 [12] e a Portaria 29-B/98 [13] constituem o enquadramento legal da SPV.

No âmbito da Gestão Integrada foram definidas metas até 2005 para todos os Estados Membros pela Directiva Comunitária 94/62/CE, nomeadamente:

- Valorizar um mínimo de 50%, em peso, do total de resíduos de embalagem;
- Reciclar um mínimo de 25%, em peso, desse total, com um mínimo de 15% para cada material.

No PERSU - Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos são definidas as bases estratégicas propostas para os horizontes 2000 e 2005. A tabela seguinte ilustra a distribuição de RSU pelos diversos elementos de gestão, em 1995, e nas opções futuras de curto e médio prazo [14].

Tabela 1.1 - RSU produzidos em 1995 e previsões para 2000 e 2005 (Continente, quantidades em 10^3 ton) [14]

Elementos de Gestão	Situação Presente		Previsão da situação futura			
	Ano 1995		Ano 2000		Ano 2005	
	Quantidade	%	Quantidade	%	Quantidade	%
Redução	0	0	100	2,5	225	5
Valorização	432	13	2160	56	3246	72
Confinamento	2908	87	1610	41,5	1019	23
TOTAIS GERAIS	3340		3870		4490	

Neste documento refere-se que, no ano 2000, o fluxo de embalagens representaria cerca de 25% do total de RSU (967 500 ton) pelo que a recuperação para reciclagem de 25% destes resíduos (valor mínimo de reciclagem previsto na Directiva 94/62) representaria 241 875 ton (cerca de 6,3% do total de RSU). Usando o mesmo raciocínio para o ano 2005, assumindo que os resíduos de embalagem representam 25% dos RSU (hipótese conservadora que corresponde a 1 122 500 ton) e utilizando a meta mais elevada da Directiva 94/62 (45% de reciclagem) obtém-se cerca de 505 125 ton/ano de resíduos de embalagens para reciclagem (11,3% do total de RSU). De referir ainda que neste documento a recolha selectiva dos plásticos é identificada como um problema dados os elevados custos de transporte em virtude do baixo peso em relação ao volume que os resíduos representam.

O enquadramento das políticas de Gestão de Resíduos na União Europeia, e em particular em Portugal, é o anteriormente apresentado, apesar de os números disponíveis indicarem que nem sempre tem sido possível atingir as metas definidas no enquadramento legal. Por isso, há associações industriais, que de algum modo se opõem à hierarquia definida por a considerarem obsoleta e por entenderem que processos de avaliação contextualizados seriam mais eficientes. Afirmam que uma abordagem do tipo caso a caso seria mais adequada para encontrar a opção ambientalmente mais correcta. O estudo realizado pelo Öko-Institut, em 2000 [15], surge no sentido de esclarecer esta questão controversa, reforçando de algum modo esta outra abordagem do problema. Da análise efectuada, que sistematizou os resultados de vários estudos de Análise de Ciclo de Vida (ACV), pode constatar-se o seguinte:

- a reciclagem mecânica é aquela que conduz a maiores ganhos ambientais, desde que os produtos reciclados substituam parte dos polímeros virgens de um determinado processo e as perdas no processo sejam pequenas;
- a reciclagem mecânica de materiais com menor qualidade resulta em menores ganhos ambientais;
- a reciclagem química com recuperação de monómeros pode ter ganhos ambientais comparáveis aos da reciclagem mecânica em produtos de qualidade alta;
- a reciclagem química para obtenção do polímero original, a incineração e co-incineração apresentam desempenhos ambientais semelhantes;
- o relatório apresenta alguma ambiguidade no que se refere à comparação em termos ambientais, da incineração e da deposição em aterro, dado que ambas apresentam cargas poluentes. No entanto, refere que a deposição em aterro é a que apresenta maiores impactos ambientais ao menor custo.

Outra associação, a *Environment and Plastics Industry Council – A Council of the Canadian Plastics Industry Association* (EPIC), menciona que na gestão de resíduos de plásticos a redução na fonte representa o maior potencial para reduzir os gases com efeito de estufa podendo originar 50-80% mais beneficio que a reciclagem de plástico [16].

Um estudo semelhante avaliou também algumas estratégias diferentes de gestão de resíduos, nomeadamente a reciclagem mecânica para substituição de produtos de plástico, a reciclagem mecânica para substituição de produtos de madeira ou cimento, a reciclagem química e a recuperação energética [17]. O estudo em questão, do tipo ACV, apontou para o seguinte:

- todas as opções estudadas têm melhor desempenho que a deposição em aterro do mesmo tipo de resíduos, em termos de utilização de recursos energéticos, eutrofização, acidificação e de RSU gerados;
- a opção com melhor desempenho é a reciclagem mecânica para substituição de produtos de plástico, mas que não é aplicável às fracções de resíduos mistos;
- com desempenho moderado surgem a reciclagem química e a recuperação energética, aplicáveis a algumas fracções de resíduos mistos;
- a reciclagem mecânica para substituição de produtos de madeira e de cimento que utiliza essencialmente a fracção de plásticos mistos, é a que apresenta pior desempenho.

1.2.2 OS PLÁSTICOS NOS RSU

A uniformização dos padrões de consumo é uma das consequências da sociedade actual, e, consequentemente, há uma tendência para a uniformização da produção de resíduos. Por isso, num contexto sócio-económico semelhante, as populações têm comportamentos similares, em média, sendo possível prever a sua produção de resíduos.

Não é possível determinar com um cálculo elaborado a quantidade de RSU produzidos actualmente. Prevê-se que a quantidade de RSU em todo o mundo irá duplicar entre 1990 e 2019, o que pressupõe um aumento anual de 2,4% [14]. O principal desafio em matéria de reciclagem centra-se na reciclagem dos materiais constituintes dos resíduos de embalagens. A UE reconheceu este facto ao constatar que a percentagem de resíduos de embalagens na totalidade da corrente de RSU, se aproximava de 30%, chegando em alguns países a ultrapassar os 40%. Por isso aprovou uma directiva específica sobre o assunto em que estabelece metas de reciclagem. Em Portugal a percentagem de embalagens nos RSU, em 1995, estaria entre os 20% e os 32%, valores confirmados pelas caracterizações realizadas em Setúbal e em Loures [14].

Dados de 1999 indicam que os resíduos de embalagem representam, em peso, 30,2% dos RSU divididos pelos diversos materiais da seguinte forma [18]:

- papel e cartão: 11,6%;
- plástico: 9,7%;
- madeira: 0,3%;
- vidro: 6,5%;
- metais: 2,1%.

Tal como referido no PARSU [18], em 1995 a "gestão" de resíduos em Portugal consistia praticamente na operação de recolha e deposição em mais de 300 lixeiras. Existiam algumas excepções (algumas instalações de compostagem e alguns aterros), mas que apenas davam um destino relativamente aceitável a cerca de 26% dos RSU.

Desde então mudanças significativas ocorreram nesta área, mas tal não alterou significativamente a dimensão do problema. Actualmente, a situação dos RSU é problemática como veremos a seguir.

Os resíduos de plásticos contidos nos RSU são essencialmente resíduos de embalagem. Estes quando colocadas em aterro, não se decompõem, ocupam

demasiado volume, causam obstrução dos leitos de água e impermeabilização dos solos. A deposição constitui também um desperdício de recursos.

Apresenta-se de seguida a situação dos RSU relativa à última campanha de caracterização efectuada pela LIPOR em 1999/2000 [19], e que se assume que seja, em termos relativos, representativa da situação nacional.

Como se pode constatar na Figura 1.1, os plásticos representam 12% do peso total de RSU.

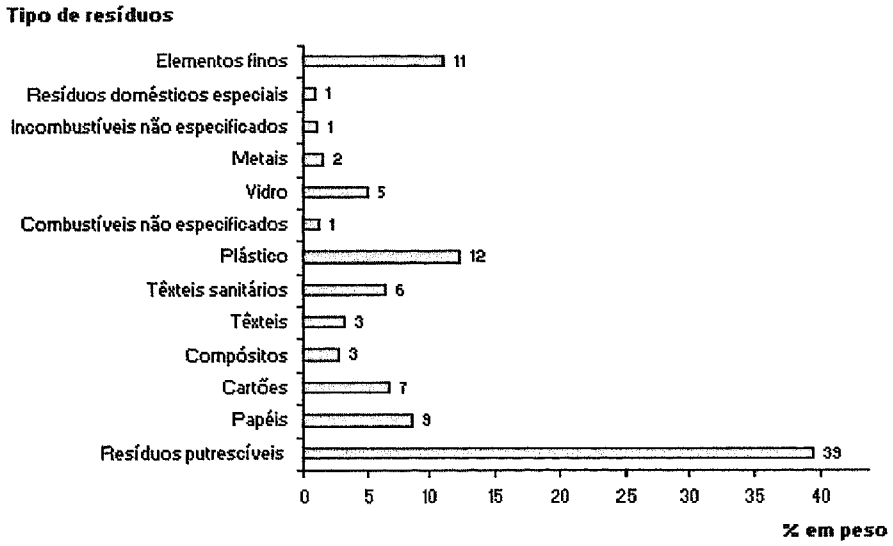


Figura 1.1 – Composição física média dos RSU [19]

Detalhando agora a fracção de plástico, a caracterização efectuada evidencia o seguinte:

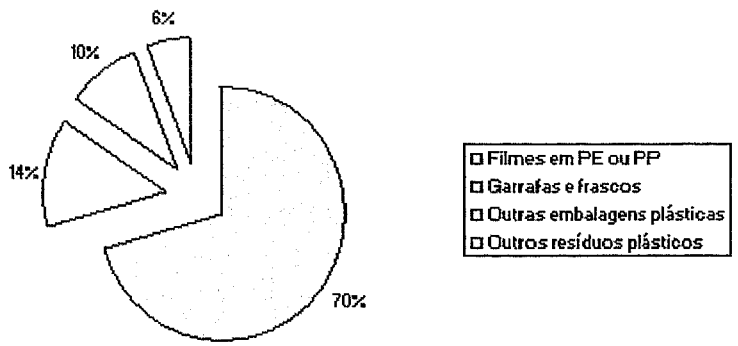


Figura 1.2 – Fracção do plástico nos RSU [19]

É notório que os filmes de embalagem representam a maior fracção (70%) nos plásticos presentes nos RSU e que a fracção relativa a outros resíduos de plásticos (não de embalagem) corresponde apenas a 6%, o que, dito de outra forma, quer dizer que do total de plásticos presentes nos RSU, 94% são plásticos de embalagem.

A distribuição das embalagens por material é a seguinte:

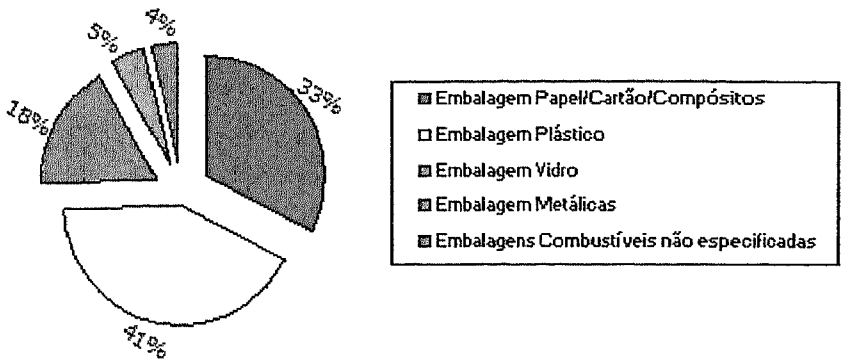


Figura 1.3 – Embalagens por tipo de material (% do total de embalagens) [19]

Constatamos na Figura 1.3 que aos materiais plásticos corresponde a maior fatia, 41%, de embalagens.

É também possível comparar a evolução da produção de RSU da LIPOR, tal como é apresentado na Figura 1.4.

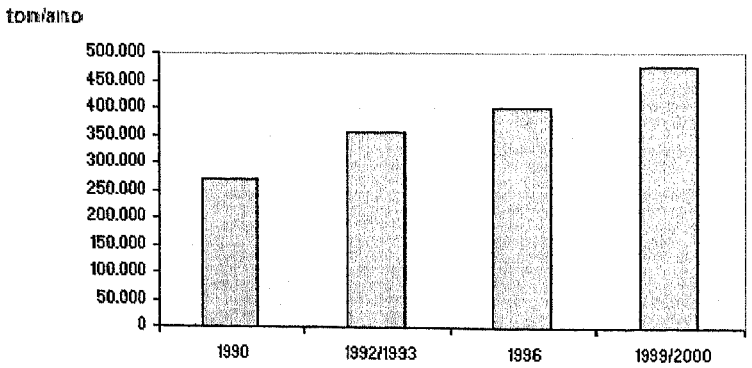


Figura 1.4 – Evolução da produção de RSU na Lipor [19]

E a mesma evolução relativamente ao material plástico (Figura 1.5).

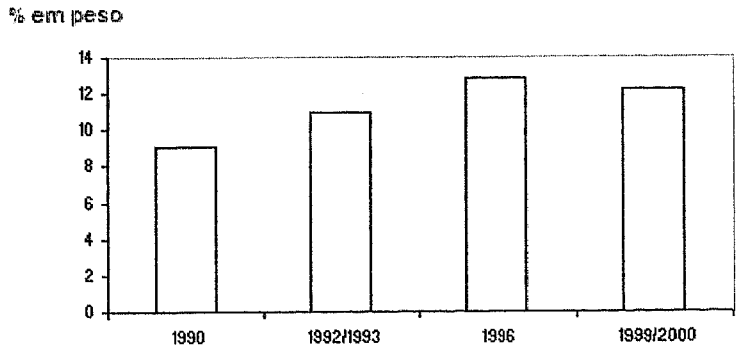


Figura 1.5 – Evolução do plástico nos RSU na Lipor [19]

No gráfico anterior evidencia-se um decréscimo, em 1999/2000, da percentagem em peso dos resíduos de plásticos nos RSU que estará relacionado com produtos de embalagem cada vez mais finos e mais leves, o que não significa que esta parcela não tenha aumentado em volume.

Segundo a Plastval [5], os resíduos de embalagem representam actualmente cerca de um terço do total dos RSU, e os plásticos cerca de 9% em peso (este valor não condiz com os 12% apresentados na caracterização da LIPOR, mas poderá reflectir um pouco melhor a situação do País, já que a Lipor é apenas responsável pela gestão de RSU na maior parte da Área Metropolitana do Porto). As expectativas são de que estes valores mantenham uma tendência de crescimento.

Na Europa ocidental, segundo a *Association of Plastics Manufacturers in Europe* (APME) [20], em 2000 o consumo de termoplásticos foi de cerca de 75% do consumo total de plástico para aplicações típicas e correspondeu a consumos dos seguintes polímeros: o polietilenotereftalato (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e o policloreto de vinilo (PVC). Também a APME refere que, no mesmo ano, a quantidade de resíduos de plástico de pós-consumo disponíveis para recolha foi de cerca de 19,5 Mton, dos quais 13 Mton correspondentes a RSU e 6,5 Mton a outro tipo de resíduos.

Centrando agora a atenção em outras zonas para além da Europa, constata-se que, por exemplo no Canadá, mais de 90% das embalagens de plástico são feitas de seis tipos de plástico, isto é, PET, PEAD, PEBD, PP, PS e PVC [21].
Em Março de 2002, a quantidade de plásticos no circuito de resíduos domésticos do Canadá, era de aproximadamente 672 000 ton/ano, representando 7-8% do total

de resíduos recolhidos em contentores azuis e lixo doméstico. Por outro lado, os plásticos de embalagem representam mais de 80% do total de plásticos no circuito doméstico, sendo um terço proveniente de garrafas. A fracção garrafas é constituída por 54% PET, 37% PEAD, 6% PP e 3% PVC.

Na América do Norte há várias empresas capazes de reprocessar plásticos de pós-consumo. Os maiores recicladores de PET são vários produtores dos EUA. Estas empresas obtêm plástico em todo o Canadá e nos EUA a preços competitivos. A capacidade de transformar outros plásticos como o PEAD está também bem distribuída nestes países. Em menor número são os recicladores de filme, apesar de o mercado estar a evoluir, por as aplicações deste material serem mais limitadas.

As conclusões apresentadas pela EPIC, relativas à reciclagem no Canadá, são as seguintes [16]:

- ⇨ os benefícios ambientais da reciclagem de plástico resultam da substituição dos materiais virgens, pelo que, só os plásticos para os quais existe mercado estabelecido são capazes de fornecer benefícios ambientais quando recolhidos para reciclar;
- ⇨ existem mercados estabelecidos (regulares e estáveis) para a reciclagem de garrafas de PET e PEAD;
- ⇨ em 1998, apenas 52% do PET e 33% do PEAD disponíveis nas correntes de resíduos domésticos foram recuperados por reciclagem;
- ⇨ se por razões técnicas, económicas ou comerciais uma determinada fracção dos resíduos de plásticos é inadequada para reciclagem, sempre que possível, deverá ser direccionada para a recuperação energética e só em última instância para deposição em aterro.

1.3 PLÁSTICOS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste ponto far-se-á uma pequena introdução aos principais tipos de plásticos utilizados nas experiências deste estudo, suas características e aplicações básicas.

Os plásticos são materiais constituídos por longas cadeias de moléculas chamadas "polímeros". Os polímeros são extensas moléculas (macromoléculas) que contêm uma cadeia de átomos ligados entre si por ligações covalentes. Estas macromoléculas são produzidas através de um processo chamado polimerização, no qual moléculas simples, os monómeros, reagem entre si, formando cadeias que se desenvolvem linearmente ou formam um rede tridimensional. O tamanho e a estrutura da molécula do polímero determinam as suas características. A palavra "plástico" deriva do adjectivo grego *plastikos*, que significa moldáveis. Esta é, aliás, uma característica destes materiais que, embora na sua fase final se apresentem sólidos, ao longo do seu processo de fabrico, passam por uma fase fluída em que é possível moldá-los [2].

Os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos, de acordo com a sua proveniência:

- polímeros naturais (por exemplo as proteínas);
- polímeros semi-sintéticos: produzidos à base de materiais naturais quimicamente alterados (por exemplo a seda artificial);
- polímeros sintéticos: obtidos através de processos químicos a partir de moléculas simples (polietileno, polipropileno, poliéster, poliuretano e outros).

Por seu lado, os polímeros sintéticos dividem-se em três grandes grupos.

- termoplásticos
- elastómeros;
- termoendurecíveis.

Termoplásticos

São constituídos por cadeias lineares, com ou sem ramificações, podendo ser fundidos e solidificados sucessivas vezes. Possuem cadeias moleculares ligadas por forças de *Van der Walls* relativamente fracas [22, 23].

Quando o material é aquecido as forças intermoleculares enfraquecem e este amolece, tornando-se flexível, e, eventualmente, a temperaturas elevadas num fluído viscoso [23].

Elastómeros

São vulgarmente designados por borrachas. São polímeros que apresentam alta elasticidade, ou seja, apresentam alta deformação sob carga, recuperando quando a carga lhes é retirada. Esta propriedade é um reflexo da estrutura molecular do polímero, que consiste numa rede macromolecular levemente reticulada. São infusíveis e insolúveis [23].

Termoendurecíveis

São constituídos por cadeias ligadas entre si, que formam estruturas tridimensionais insolúveis e infusíveis. Apresentam maior resistência mecânica, térmica e maior dureza que os termoplásticos [23].

Mais de 80% dos plásticos utilizados vulgarmente em embalagem são termoplásticos [2]. Por este facto, e porque são passíveis de ser reciclados, pois é possível moldá-los sucessivas vezes, é sobre eles que iremos centrar a nossa atenção.

1.3.1 PRINCIPAIS TERMOPLÁSTICOS NA INDÚSTRIA DE EMBALAGEM

Os plásticos não são todos iguais. Alguns suportam melhor as temperaturas altas e radiação ultravioleta. Alguns são mais impermeáveis à humidade ou ao ar. Outros são mais fortes ou mais leves, mais facilmente processáveis ou economicamente mais atractivos. Cada polímero possui uma mistura de características única.

Em termos de estrutura, alguns polímeros têm cadeias moleculares de grande regularidade de distribuição, quer das unidades repetitivas, quer dos átomos que formam os monómeros. Se esta regularidade existir, ao verificar-se o arrefecimento a partir do estado líquido, as macromoléculas tendem a formar agregados ordenados, as chamadas cristalites. Estes polímeros dizem-se por isso semi-cristalinos. Se a regularidade não existir não ocorrerá praticamente cristalização com o arrefecimento. Estes dizem-se por isso amorfos. A cristalinidade é uma característica da estrutura molecular que tem repercussões nas propriedades dos polímeros. Na prática a estrutura completamente cristalina não existe [23].

Devido à sua estrutura os polímeros não apresentam temperaturas de transição bem definidas, ou seja, temperaturas às quais certas propriedades sofrem variações bruscas, tal como acontece com os metais. Com os polímeros as propriedades tendem a variar progressivamente ao longo de gamas mais ou menos apertadas de temperatura. A uma temperatura suficientemente baixa todos os polímeros são sólidos. Ao aumentar a temperatura, a energia térmica faz com que as macromoléculas se movam umas em relação às outras tal como num líquido viscoso, pelo que a passagem do estado sólido ao estado líquido depende essencialmente das suas características e da organização interna das cadeias. Se o polímero for completamente amorfo, ao ser aquecido passa por uma fase em que é rígido e quebradiço; mas ao ultrapassar T_g, temperatura de transição vítrea, amolece e adquire características semelhantes às da borracha. Continuando a aumentar a temperatura há uma zona em que o polímero se transforma num líquido viscoso. A T_g é muito importante do ponto de vista das propriedades do material uma vez que é acima dela que ele se torna facilmente deformável e dúctil. Em oposição estaria o caso extremo de um polímero ideal perfeitamente cristalino. Ao aumentar a temperatura não se observaria a transição vítrea uma vez que não existem cadeias desordenadas do material. Ao aproximar-se da temperatura de fusão, T_m, a estrutura ordenada colapsa, e o polímero passa ao estado líquido viscoso. No entanto, não existem polímeros perfeitamente cristalinos, mas apenas semi-cristalinos que podem conter zonas cristalinas e amorfas em proporções variáveis. Neste caso, verifica-se a ocorrência de T_g correspondente às zonas

amorfas e de T_m correspondente às zonas cristalinas. A temperatura T_m não é realmente uma temperatura de fusão, mas sim um intervalo de temperaturas dada a variada distribuição de comprimentos de cadeia e dimensão de cristalites. Apesar disso, T_g e T_m são geralmente usadas para caracterizar os polímeros [22].

Neste ponto tentar-se-á fazer uma breve síntese das semelhanças e diferenças dos vários polímeros utilizados em embalagem, nomeadamente dos que foram utilizados no presente estudo.

POLIETILENO

O polietileno obtém-se por polimerização do etileno. A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:

$$[CH_2 - CH_2]_n$$

Os polietilenos podem ser de alta, média ou baixa densidade, dependendo do tipo de catalisador, temperatura e pressão utilizados na polimerização.

Os polietilenos de baixa densidade, **PEBD,** ou de alta pressão, caracterizam-se por apresentar cadeias laterais mais ou menos ramificadas que impedem as macromoléculas de se disporem ordenadamente, o que origina uma baixa cristalinidade e por isso menor densidade e menor ponto de fusão do que os dos polímeros obtidos a baixa pressão [22].

É incolor, de translúcido a opaco, dotado de grande elasticidade e flexibilidade e é impermeável à água. Graças a estas características é usado predominantemente em aplicações em filme onde é exigida grande resistência, nomeadamente ao impacto e química. Apresenta um baixo preço e é de fácil processamento.

Tabela 1.2 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PEBD

	Massa volúmica [22-24]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [24]	T_g
PEBD	g/cm^3	MPa	%	°C	°C
	0,92	10	400	123	-120 [23] - 35 (calculado) [25]

É usado para embrulhar produtos diversos de consumo corrente e para produzir diversos tipos de folhas, tabuleiros e sacos (os mais macios e menos barulhentos).

São aplicações usuais do PEBD reciclado os filmes e folhas, envelopes de acondicionamento, recipientes de lixo, pavimentos e tubos de irrigação.

Por outro lado os polímeros obtidos por polimerização de baixa pressão, os polietilenos de alta densidade, **PEAD,** apresentam uma grande regularidade nas cadeias e uma elevada cristalinidade. Podem ser incolores ou opacos. Apresentam alta rigidez e são fortes e resistentes à humidade e à maior parte dos produtos químicos (excepto aqueles com teor em aromáticos ou em cloro). São relativamente estáveis quando aquecidos, sendo contudo permeáveis aos gases [22].

Tabela 1.3 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PEAD

	Massa volúmica [22]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [24, 25]	T_g
PEAD	g/cm^3	MPa	%	°C	°C
	0,96	32	150	133	-120 [23] -90 [22]

O PEAD pode ser utilizado em filmes, mais finos que os de PEBD, ou em embalagens diversas para a indústria alimentar, como sejam garrafas de iogurte, de leite, de sumos e água, embalagens de margarina, ou ainda para a indústria química como sejam embalagens de detergentes. Aplicações correntes são também os sacos de compras (os mais barulhentos) e sacos do lixo, grades reutilizáveis e paletes, brinquedos e artigos de desporto.

Os produtos produzidos a partir do PEAD reciclado incluem garrafas de detergentes líquidos, garrafas de óleos lubrificantes de motor, tubos de drenagem, baldes do lixo, paletes e grades reutilizáveis, ladrilhos para pavimento, mesas e vedações.

POLIPROPILENO

O polipropileno, **PP**, é obtido por polimerização do propileno. A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:

$$[CH_2 - CH]_n$$
$$|$$
$$CH_3$$

O polipropileno é um polímero bastante rígido à temperatura ambiente que é capaz de suportar a esterilização (temperatura de fusão de cerca de 170°C). No entanto, a baixas temperaturas, abaixo dos 0°C torna-se na mais frágil de todas as poliolefinas. É incolor e opaco e apresenta boa resistência ao choque. Sendo menos denso que o PEAD os seus produtos tornam-se geralmente mais económicos e mais leves [22]. É um polímero muito versátil, relativamente barato e facilmente modificável para atingir uma vasta gama de requisitos térmicos e mecânicos. É leve

e dúctil e tem a menor densidade de entre todos os polímeros utilizados em embalagem. Apresenta uma boa resistência às condições ambientais e uma resistência excepcional à humidade. É semelhante ao PEAD mas é mais rígido, mais leve e mais forte e pode suportar altas temperaturas. Apresenta também boa resistência à fadiga.

Tabela 1.4 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PP

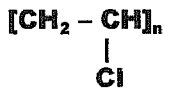
	Massa volúmica [22]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [25]	T_g [25]
PP	g/cm^3	MPa	%	^oC	^oC
	0,904	45	600	164	-20

O seu elevado ponto de fusão torna-o ideal para bebidas quentes. É também utilizado em caixas diversas, malas de viagem, embalagens de cassetes e caixas de baterias, tubos e componentes de automóvel. Possui a capacidade de formar articulações integrais muito resistentes à fadiga, o que permite a sua utilização em caixas articuladas destinadas a embalar alimentos.

Os produtos obtidos com PP reciclado são, por exemplo, caixas de baterias e cabos de automóvel, sinais luminosos, vassouras, funis, baldes e paletes.

POLI(CLORETO DE VINILO)

O poli(cloreto de vinilo), **PVC**, obtém-se por polimerização do cloreto de vinilo. A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:



O PVC é um excelente substituto de muitos materiais naturais escassos. Os polímeros de PVC são os mais versáteis se se considerarem, quer a gama de aplicações, quer a sua processabilidade. É um polímero brilhante, rígido e moderadamente resistente. É incolor e transparente. Necessita normalmente de ser aditivado pois apresenta estabilidade limitada quer ao calor, quer às radiações solares, factores que promovem a degradação do material com libertação de HCl. Os aditivos a usar incluem normalmente estabilizantes, plasticizantes, lubrificantes e pigmentos. São classificados em flexíveis ou rígidos conforme tenham ou não incorporado um plasticizante [22].

Tabela 1.5 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PVC

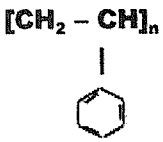
PVC	Massa volúmica [23]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [25]	T_g [23]
	g/cm^3	MPa	%	°C	°C
Rígido	1,40	51	60	175	80
Flexível	1,30	14	280	variável	80

Este material é normalmente usado em embalagens alimentares ou frascos de produtos medicinais, assim como em garrafas de água e óleos alimentares, vinagres e outros produtos de cosmética e limpeza. Uma das aplicações também frequentes é em tubos rígidos para águas (potáveis ou residuais).

São aplicações frequentes de reciclados de PVC, embalagens, mangueiras de jardim, tubos de drenagem, pavimento e cabos eléctricos.

POLIESTIRENO

O poliestireno, **PS**, é obtido por polimerização do estireno. A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:



O poliestireno é um polímero amorfo, dado que apresenta grupos laterais fenilo, de grande dimensão em relação aos átomos de hidrogénio, que dificultam a regular disposição das cadeias. É muito rígido, mas também muito frágil. É mais quebradiço do que os outros polímeros e não é particularmente resistente a aplicações de exterior. É um material claro, transparente, que é capaz de transmitir cerca de 90% da luz que sobre ele incide. Apresenta uma excelente estabilidade dimensional, muito boa resistência à água e razoável permeabilidade ao vapor de água. Não é resistente ao monóxido de carbono, a ácidos e bases, bem como aos detergentes.

Tabela 1.6 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PS

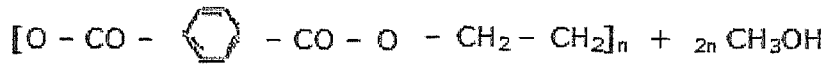
PS	Massa volúmica [23]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [25]	T_g [23]
	g/cm^3	MPa	%	°C	°C
	1,05	34	1,6	240	100

É utilizado para produzir copos e outros recipientes para bebidas quentes, copos de iogurte, pratos e tabuleiros, recipientes de alimentos, garrafas de produtos medicinais, caixas de CD e cassetes.

Os produtos feitos de PS reciclado podem ser por exemplo embalagens para ovos, equipamento de escritório e brinquedos.

POLIETILENOTEREFTALATO

O polietilenotereftalato, **PET**, é um poliéster linear resultante da condensação de um diol (glicol) com um ácido dicarboxílico (ácido tereftálico). A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:



O PET pode produzir-se no estado amorfo (transparente) ou em estado parcialmente cristalino. O polímero cristalino pode ser orientado adquirindo propriedades muito boas.

Apresenta excelentes propriedades em tracção, térmicas, ópticas e eléctricas. Oferece excelentes barreiras para gases e humidade e é resistente ao calor, gorduras minerais, solventes e ácidos, mas não a bases. É amplamente utilizado em fibras e filmes, mas também está disponível na forma semi-cristalina para produtos de moldação-sopro e termoformação [22].

Tabela 1.7 – Algumas propriedades físicas e mecânicas do PET

	Massa volúmica [22]	Resistência à tracção [22]	Alongamento à rotura [22]	T_m [25]	T_g [25]
PET	g/cm^3	MPa	%	°C	°C
amorfo	1,33	55	300	--	81
cristalino	1,37	75	70	245-265	80

A principal aplicação do PET é em garrafas destinadas a bebidas carbonatadas, bebidas não alcoólicas e óleos alimentares, assim como outras embalagens de produtos alimentares e não alimentares. É usado em cassetes de áudio e vídeo, têxteis, componentes eléctricos e alguns componentes da indústria automóvel.

O PET reciclado é usado em fibras para tapetes, enchimentos para vestuário e geotêxtil, garrafas e outras embalagens de produtos não alimentares, assim como em cascos de barcos, caixas de cassetes e mobiliário.

1.3.2 ADITIVOS COMUNS PARA POLÍMEROS

As palavras ***plástico*** e ***polímero*** usam-se normalmente como sinónimos. Há no entanto uma distinção entre elas, devendo ser referido como ***polímero,*** o material puro resultante do processo de polimerização, e como ***plástico,*** o material formulado para o uso, através da utilização de aditivos. De referir ainda que os polímeros raramente são usados sem aditivos [23].

Para se obterem produtos de plástico é necessária a fusão do polímero, a sua homogeneização (aplicação de tensões de corte), enformação e arrefecimento. Todas as fases referidas apresentam problemas específicos. O aquecimento do polímero acima da sua temperatura de fusão e a aplicação de tensões de corte produzem a degradação do polímero (diminuição da massa molecular). Outro problema que pode surgir é a adesão polímero/molde que poderá dificultar o processamento. Para além disso, o material para estar preparado para o uso terá de ser capaz de resistir aos fenómenos de degradação. A degradação dos materiais em serviço é muito importante para a indústria. De referir a questão do envelhecimento, isto é qualquer processo degradativo produzido pela interacção entre o material e o ambiente, que resulte na alteração da estrutura do material e de algumas das suas propriedades. Alguns tipos de degradação ocorrem devido a reacções fotoquímicas. Estas reacções poderão ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, presença de tensões (aplicadas externamente ou no processo de conformação), gradientes de temperatura e outros. A degradação faz com que os polímeros sofram alterações nas propriedades reológicas (diminuição da viscosidade), nas propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor, alteração dos aspectos superficiais (amarelamento, fissuração, rachaduras, perda de brilho e perda de transparência).
Para proteger os polímeros e/ou de alguma forma modificar as suas características usam-se comummente aditivos de diversos tipos.

Os aditivos são compostos orgânicos ou inorgânicos, que podem ser ou não compatíveis com o polímero, que são incorporados (dispersos no material polimérico) com o objectivo de alterar as características do material. A distribuição dos aditivos no material é afectada pela cristalinidade do polímero, dado que os compostos de baixo peso molecular se concentram na fase amorfa. O aumento do peso molecular, da polaridade, da densidade do polímero, da rigidez das cadeias e a presença de reticulações reduzem a migração dos aditivos incorporados [22].

A indústria de plásticos utiliza uma variedade enorme de aditivos, alguns com funções complementares ou antagónicas, cujo papel deve ser cumprido durante a síntese, o processamento ou no controlo da degradação do produto em uso.
Apresentam-se de seguida os principais tipos de aditivos usados com termoplásticos:

- antiestáticos: a maioria dos polímeros é má condutora de corrente eléctrica, sendo susceptíveis à formação de faíscas e atracção de partículas contaminantes. Os agentes antiestásticos evitam a acumulação de cargas electrostáticas na superfície [22, 23];
- cargas: são usadas para melhorar as propriedades mecânicas do plástico ou para economizar o polímero e tornar o produto mais barato. São usadas normalmente fibras ou pós de materiais inorgânicos, tais como o carbonato de cálcio [22, 23];
- retardantes de chama – como os polímeros são materiais orgânicos, muitos deles são inflamáveis. Quando os polímeros são sujeitos ao calor por um tempo suficiente, todos eles se degradam termicamente. Na ausência de oxigénio, a degradação térmica é chamada pirólise. Na presença de oxigénio, a degradação é chamada termo-oxidativa. Os retardantes de chama aumentam a resistência à combustão. Aditivos que contenham cloro, bromo, fósforo ou sais metálicos retardam a ocorrência da combustão [23];
- agentes de processamento/lubrificantes: os lubrificantes são adicionados para melhorar a fluidez durante o processamento. Podem actuar reduzindo a viscosidade de fusão cristalina (lubrificantes internos), ou reduzindo a adesão entre as superfícies metálicas do equipamento de processamento e o polímero fundido. Estes agentes lubrificantes facilitam, portanto, o processamento, baixando a viscosidade e o atrito [23];
- corantes: são usados para colorir os plásticos. Podem ser corantes solúveis ou pigmentos orgânicos ou inorgânicos dispersos no plástico durante o processamento [22, 23];
- plasticizantes: são materiais de baixa massa molar que alteram a propriedades e características de moldação do plástico. Aumentam, portanto, a flexibilidade do produto [22];
- reforços: os agentes de reforço melhoram o desempenho físico e mecânico dos produtos plásticos, através da melhoria da resistência e rigidez dos polímeros. Isto normalmente é conseguido pela adição de fibras de vidro ou carbono [23];

- estabilizadores: previnem a deterioração do polímero devido a factores ambientais. Podem ser estabilizadores térmicos, para retardar a degradação do polímero durante o processamento, ou de UV, para retardar a degradação por radiação UV [22, 23];
- biocidas: são agentes químicos que controlam ou impedem o crescimento bacteriano. São usados para evitar que alguns microorganismos ataquem alguns aditivos;
- modificadores de impacto: são usados para melhorar a resistência ao impacto do polímero;
- compatibilizadores: servem para estabilizar a mistura de dois polímeros incompatíveis. Muitos polímeros são imiscíveis, havendo separação de fases no processo. As propriedades mecânicas destas misturas imiscíveis são normalmente más por haver uma força interfacial inadequada entre a fase dispersa e a matriz. Podem ser usados aditivos para promover a miscibilidade por redução da tensão interfacial. Os compatibilizantes quimicamente reactivos reagem com os componentes da mistura. Os compatibilizantes não reactivos são tipicamente copolímeros em bloco, ou em enxerto dos homopolímeros da mistura, e são mais específicos na sua acção;
- anti-oxidantes: são normalmente usados para retardar a degradação oxidativa durante a vida do polímero.

A relação entre a quantidade de aditivo adicionado e o efeito resultante não é necessariamente linear e só com trabalho prático é possível conhecer esta relação. Por outro lado, o aditivo geralmente afecta outras propriedades do polímero para além da desejada e pode interferir com outros aditivos presentes, o que poderá ser interessante se a soma dos efeitos for vantajosa.

As especificações de um produto variam bastante dependendo da sua utilização. Geralmente, as especificações de serviço que devem ser consideradas incluem-se entre as seguintes:

- desempenho mecânico (resistência à tracção, à flexão, à compressão, ao impacto ou rasgamento, comportamento à fluência);
- estabilidade dimensional;
- atrito superficial;
- aspecto;
- temperatura de fragilização (temperatura mínima de serviço);

- temperatura de distorção (temperatura máxima de serviço);
- resistência à abrasão;
- permeabilidade a certos gases;
- resistência química;
- resistividade eléctrica;
- resistência à chama e tipo de fumos produzidos;
- estabilidade à luz e ao calor;
- resistência ao envelhecimento;
- características organolépticas;
- toxicidade.

Uma vez definidas as especificações deve estabelecer-se que testes realizar, de forma a compreender a influência do tipo e quantidade dos aditivos nessas mesmas especificações.

1.3.3 MISTURA DE POLÍMEROS

Misturar significa combinar dois ou mais materiais, promovendo o seu rearranjo de forma a melhorar a homogeneidade espacial do conjunto. Se misturarmos dois materiais sólidos granulares a baixa temperatura obtemos uma mistura sólido-sólido.

Se misturarmos dois materiais fundindo um deles, para que os grânulos do outro sejam revestidos pelo fundido, temos o caso de uma mistura sólido-líquido (por exemplo a incorporação de uma carga ou reforço num polímero). Se os dois materiais foram processados acima da sua temperatura de fusão, a mistura obtida é do tipo líquido-líquido. A situação de mistura líquido-gás é também possível quando durante a operação é formado um gás que é misturado no fundido para produzir produtos celulares.

Assim, na nomenclatura dos plásticos usa-se o termo mistura para designar genericamente o acto físico de homogeneização [26].

Podem referir-se três casos de misturas de polímeros:

- misturas físicas de polímeros (*polymer blends*), resultado de uma combinação predominantemente física de polímeros [26-28];
- ligas de polímeros (*polymer alloys*), quando nas combinações dos materiais poliméricos imiscíveis se verificam interacções químicas, de forma a que mistura física de polímero seja compatibilizada com interface e morfologia modificadas. [26-28];
- polímeros modificados (*modified polymers*), quando se incorporam num polímero pequenas quantidades de um outro de forma a modificar propriedades de base [27].

O conceito de combinar fisicamente dois ou mais polímeros existentes de forma a obter um material com características inovadoras é atraente, porque em princípio é simples, apresenta uma enorme versatilidade, custos baixos e permite que as empresas possam intervir ao nível do desenvolvimento de materiais mais adequados para aplicações específicas. Estas tecnologias têm evoluído bastante e quase se confundem os conceitos de ligas e misturas físicas de polímeros, dado que o objectivo principal de ambos é o mesmo [28].

Tal como referido anteriormente, a mistura física de polímeros dá origem a um material obtido por combinação física de dois ou mais polímeros. Como os materiais têm geralmente estrutura química diferente, elevada massa molecular e entropia do sistema geralmente baixa, é necessário que existam interacções entre os componentes individuais para que a mistura seja homogénea à escala molecular.

Podem acontecer três situações: os componentes a combinar são quimicamente compatíveis, ou apresentam apenas alguma compatibilidade, ou são imiscíveis entre si.

Na reciclagem de resíduos de plástico, as misturas de polímeros são caracterizadas pelo inerente alto grau de imiscibilidade. As propriedades podem ser grandemente melhoradas por compatibilização por diferentes métodos. Na reciclagem de polímeros a compatibilização pode ser conseguida usando copolímeros adequados, agentes reactivos de baixo peso molecular, ou modificadores da tensão interfacial.

Se a reciclagem é feita a partir de resíduos de embalagem de plástico são geradas misturas físicas de polímeros. Devido à imiscibilidade termodinâmica da maioria dos polímeros, as misturas geradas são geralmente misturas heterogéneas de morfologias mais ou menos grosseiras. Entre as fases há geralmente fracas interacções. Para além da imiscibilidade termodinâmica, a diferença nas propriedades reológicas também origina misturas heterogéneas, mesmo que os componentes sejam semelhantes na sua estrutura química. As fracções leves e pesadas obtidas contêm diferentes tipos de materiais poliméricos. A fracção leve é normalmente constituída por diferentes tipos de PE e PP e por poliestireno expandido. Nesta fracção a maior proporção é de polietileno de alta densidade e de polietileno de baixa densidade. Uma vez que o poliestireno expandido pode ser facilmente removido, a reciclagem da mistura das diferentes poliolefinas é fácil. Se o poliestireno não for removido deverá prever-se a formação de uma mistura imiscível. A fracção pesada é essencialmente composta por PVC, PS e PET, e ainda alguns materiais termoendurecíveis, assim como outros tipos de contaminantes.

Na reciclagem e reutilização de misturas deste tipo resultarão produtos com propriedades físico-mecânicas pobres. Estudos neste âmbito têm demonstrado que os reciclados de plásticos mistos apresentam geralmente baixa tensão no limite de elasticidade e baixo alongamento à rotura, sendo geralmente misturas frágeis. Dado que se verificam piores propriedades mecânicas na reciclagem de misturas de resíduos de plásticos mistos, os produtos reciclados devem ser usados em aplicações menos exigentes [29].

A tabela seguinte pretende ilustrar o grau de miscibilidade de alguns tipos de polímeros comuns.

Tabela 1.8 - Miscibilidade de alguns tipos de polímeros comuns [29]

Polímero	PEBD	PEAD	PP	PS	PVC	PET	ABS	PMMA	PA	PC
PEBD	1									
PEAD	1	1								
PP	6	6	1							
PS	6	6	6	1						
PVC	6	6	6	6	1					
PET	6	6	6	5	6	1				
ABS	6	6	6	6	3	5	1			
PMMA	6	6	6	4	1	6	1	1		
PA	6	6	6	5	6	5	6	6	1	
PC	6	6	6	6	5	1	2	1	6	1

1= altamente miscível, 6= não miscível (imiscível)

Predominam portanto as misturas imiscíveis (misturas cuja energia livre de mistura é positiva, $\Delta Gm \cong \Delta Hm > 0$), sendo que, a miscibilidade se estende desde pares altamente miscíveis a pares altamente imiscíveis. O desempenho dos materiais em ambos os extremos da escala de miscibilidade é fraco. As misturas miscíveis de fase única (misturas homogéneas ao nível molecular, ou tendo o domínio de tamanho comparável ao da dimensão macromolecular, apresentam valor negativo de Energia Livre de Mistura, $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$) são muito raras e são normalmente frágeis e quebradiças, devendo ser combinadas com elastómeros ou reforçadas. Se os polímeros forem quimicamente compatíveis e as viscosidades dos polímeros individuais forem da mesma ordem de grandeza, o novo material será homogéneo.

Pelo contrário, as misturas altamente imiscíveis são muito comuns e devem ser adequadamente processadas para maximizar o seu excelente potencial de desempenho. Dois passos são necessários: compatibilização e desenvolvimento da morfologia mais adequada para determinada aplicação. Os objectivos principais da compatibilização são, a redução da tensão interfacial para facilitar a dispersão, protecção da morfologia obtida contra possíveis modificações durante o processamento subsequente, e o aumento da adesão entre as fases facilitando a transferência de tensões e melhorando as propriedades mecânicas do produto. O objectivo das misturas físicas de polímeros é a obtenção de uma morfologia óptima para uma aplicação específica. A morfologia depende das propriedades fundamentais da mistura, termodinâmica e escoamento. Este afecta a morfologia

de várias formas: alterando o tamanho e a forma de domínios individuais impondo um gradiente de concentração. Dado que o escoamento introduz energia no sistema pode também afectar a miscibilidade. O conhecimento destes mecanismos pode ser usado como vantagem comercial [26]. Se os polímeros apresentarem algum grau de compatibilidade química mas forem imiscíveis, a estrutura resultante é composta por uma matriz (do componente que existe em maior percentagem) e uma fase dispersa (do componente em menor quantidade), que se mantém estável devido às interacções interfaciais. É desejável que as tensões interfaciais sejam tão pequenas quanto possível, o que significa uma boa adesão entre as duas fases. A morfologia obtida irá determinar o desempenho físico e mecânico do material. Porém o caso mais frequente é o da combinação de polímeros imiscíveis e incompatíveis. Neste caso é necessário recorrer a um compatibilizador, que funciona como agente interfacial, de modo a gerar-se uma situação semelhante à das ligas de polímeros. O compatibilizador é adicionado durante a preparação da mistura (é normalmente um copolímero em bloco ou de enxerto). Geralmente este componente situa-se na interface e reduz a tensão interfacial, permitindo a obtenção de uma morfologia mais fina no processo de mistura e estabiliza essa morfologia. A selecção de componentes deve considerar a miscibilidade, a necessidade e/ou possibilidade de compatibilização, a obtenção de uma morfologia adequada e a estabilidade dessa morfologia. A morfologia é também influenciada pelas propriedades reológicas dos componentes e pelo método de composição adoptado (tensões de corte e tensões normais induzidas no material) [30].

A fase de mistura é, sem dúvida, o passo mais importante do processamento de polímeros. As questões de homogeneidade do peso molecular, a temperatura, a composição, a densidade de ramificações são fundamentais para o desempenho do produto. Se os polímeros possuem viscosidades elevadas o escoamento do material é laminar. Podem distinguir-se dois tipos de mistura [26]:

- mistura dispersiva: neste mecanismo de mistura existe a redução de tamanho de um dos componentes, criando-se tensões elevadas. A fase dispersa pode ser líquida, constituída por partículas de gel ou por aglomerados. A micro-reologia descreve este mecanismo;
- mistura distributiva: neste mecanismo os componentes são espacialmente rearranjados, de forma a diminuir a heterogeneidade do sistema. O fluido é portanto homogeneizado com aplicação de tensões. A homogeneização pode dizer respeito a uma fase fluida única, a um sistema miscível ou a um sistema multifase.

Utrachi [26] e Radusch [31] referem diversas teorias para explicar estes mecanismos, nomeadamente conceitos termodinâmicos relacionados com a determinação de miscibilidades, com a teoria da interfase (terceira fase em ligas de polímeros binários obtida por interdifusão ou compatibilização, que depende da miscibilidade dos polímeros e da compatibilização dos mesmos) e com a reologia dos sistemas.

1.3.3.1 Compatibilização de polímeros e reologia

Apresentam-se de seguida algumas das questões relacionadas com a compatibilização de polímeros. Tal como já foi referido, com a compatibilização resulta a redução da energia interfacial, o desenvolvimento e estabilização da morfologia desejada, que levam à criação de uma liga de polímeros com desempenho melhorado. É portanto um processo de modificação da interfase resultante da mistura física de polímeros imiscíveis [32].

Dado que todos os polímeros são de alguma forma reactivos acima do seu ponto de fusão, o grande desafio que se coloca no processamento de misturas será o de promover as reacções desejáveis e minimizar as indesejáveis. Como reacções indesejáveis podem referir-se as reticulações, o aumento da massa molecular que pode causar gelificação ou a quebra de cadeias dos polímeros que levam ao abaixamento da viscosidade e perda de resistência. Enquanto se tenta evitar as reacções de deterioração, tenta-se também promover a interacção entre os polímeros, que é muitas vezes conseguida através de uma reacção química controlada na interface, onde à escala microscópica os polímeros entram em contacto. No entanto, acontece frequentemente que os polímeros não interagem, ou não interagem com a velocidade suficiente, pelo que é fundamental forçar a interacção entre as fases poliméricas [28].

Os compatibilizadores são então os agentes que promovem esta interacção, e, portanto, mantêm juntos polímeros incompatíveis. Podem ser, eles mesmos, polímeros, mas não necessariamente. Em termos mais simples, o termo compatibilizador pode ser aplicado a qualquer material usado para manter juntos dois polímeros incompatíveis, numa mistura estável, através de ligações intermoleculares. Isto pode ser conseguido através de técnicas de enxerto ou através de ligações de hidrogénio tendo em conta a polaridade dos materiais. Para além disso, um compatibilizador pode funcionar por ser solúvel em um, ou em ambos os componentes da mistura. Funcionam muitas vezes por combinação de

mecanismos, ou seja, ligando-se eles mesmos a um dos componentes através de enxerto químico, deixando uma "cauda" que é solúvel no outro componente [33].
A eficiência de um compatibilizador para baixar a tensão interfacial depende da deposição preferencial na interface. Isto é acompanhado pela sua dissolução, assim como, se possível, pela formação de micelas nas duas fases poliméricas. A compatibilização para além de reduzir a tensão interfacial, reduz a dimensão da dispersão. Dado que o processo é dinâmico, a quantidade de compatibilizador necessária para saturar a interface depende do tempo de mistura e do equipamento, da afinidade do emulsionante com a fase dispersa, da dimensão da dispersão, da orientação do emulsionante na interface e da sua capacidade para estabilizar a interface contra floculação e coalescência. O compatibilizador afecta frequentemente a cristalinidade da mistura física, quer por aumentar ou diminuir as taxas de nucleação, quer por modificar a taxa de cristalização. Assim, a cristalização de misturas é uma função complexa de muitas variáveis, nomeadamente configuração e peso molecular das macromoléculas, composição, método de compatibilização, parâmetros de processamento, tratamentos de pós-processamento, tipo e grau de dispersão, tempo a que a mistura esteve a uma temperatura superior à temperatura de fusão e condições de cristalização [26].
Pode ocorrer um outro tipo de compatibilização sem adição de um compatibilizador, que se diz compatibilização reactiva. Neste caso, o bloco de compatibilização e/ou os copolímeros enxertados são produzidos *in situ*. Do ponto de vista económico e de desempenho este método é mais importante do que o de adição de um compatibilizador. Os requisitos básicos para uma compatibilização reactiva eficiente são:

- mistura suficiente para ser atingida a dispersão desejada;
- presença de funcionalidade reactiva para a formação de uma ligação covalente ou iónica;
- capacidade para reagir através da fase limite (fronteira), com as restrições de tempo do equipamento;
- estabilidade das ligações formadas durante as fases de processamento que se seguirem.

A formação do copolímero envolve grupos reactivos de ambos os polímeros que formam blocos ou polímeros enxertados, com peso molecular igual à soma dos dois homopolímeros. Devido ao curto tempo de residência numa extrusora, são necessárias grandes concentrações dos grupos reactivos, ou grupos altamente reactivos. A compatibilização reactiva leva a interfases espessas. A espessura tem origem na não uniformidade da concentração do copolímero e peso molecular ao

longo da interfase, ou na sua forma ondulatória. Experimentalmente a espessura aumenta com o tempo de amolecimento até um máximo constante, cujo valor depende da temperatura e da concentração final nos sítios reactivos. O aumento pode simplesmente indicar redução da área interfacial [26].

A Reologia é a parte da mecânica contínua que assume a continuidade, homogeneidade e isotropia. Por outras palavras, é o estudo da deformação e escoamento da matéria, que abrange o escoamento plástico de sólidos e o escoamento de líquidos visco-elásticos. Em sistemas multifásicos há uma descontinuidade das propriedades do material ao longo da interface, um gradiente de concentração e interdependência entre o campo de escoamento e a morfologia. O comportamento em termos de escoamento de misturas físicas de polímeros é complexo, causado pela taxa de viscosidade (que varia numa gama larga), assim como pela morfologia diversa e variável. Para entender o comportamento do escoamento de misturas físicas de polímeros será melhor ter por base os modelos simples: para misturas miscíveis as soluções, e, para sistemas imiscíveis as emulsões, copolímeros em bloco e suspensões. O comportamento do escoamento está intimamente relacionado com a morfologia, que, por sua vez, influencia o desempenho da mistura. O conhecimento da reologia da mistura é um requisito para prever a evolução da estrutura do material durante o processo de mistura ou formulação de compostos [26]. Segundo Radusch [31], o desenvolvimento da morfologia adequada de uma mistura de polímeros é controlado pelo comportamento reológico e termodinâmico dos componentes poliméricos. Valores característicos de parâmetros relativos aos materiais são úteis para prever o comportamento da mistura e o tipo de morfologia obtido. No entanto quando se fala de reciclagem de resíduos de plástico surgem alguns problemas com este tipo de previsões associados à falta de consistência da composição e tipo de polímeros presentes nos resíduos.

1.3.4 PROCESSAMENTO DE TERMOPLÁSTICOS

As operações básicas para o processamento de termoplásticos são normalmente as seguintes [22]:

- fusão ou amolecimento até uma temperatura adequada;
- enformação num molde ou através de uma cabeça de extrusão;
- arrefecimento necessário ao manuseamento (a peça adquire a consistência e/ou a resistência necessárias);
- acabamento, controlo de qualidade e armazenagem.

A escolha do processo a utilizar na produção pode ser um passo crítico no desenvolvimento do produto. A primeira etapa para seleccionar o processo apropriado para a função e propriedades de um determinado elemento é o estabelecimento dos requisitos funcionais. O passo seguinte consistirá em escolher o processo que maximize as propriedades físicas desejáveis. Para a escolha do processo terá de se ter em conta a sua capacidade de processar convenientemente o material adequado. Por exemplo, se um dos requisitos funcionais do produto for a resistência em fluência sob cargas elevadas, será provável a utilização de reforços, o que imediatamente eliminará a possibilidade de usar processos do tipo de injecção ou moldação-sopro [24].

Enunciam-se então, de forma resumida, os vários processos de processamento de plásticos.

Apesar de haver uma enorme gama de técnicas de processamento de plásticos, muitas delas são apenas variações dos chamados processos primários [3].

Estes processos primários são:

- moldação por compressão;
- moldação por transferência;
- extrusão;
- moldação-sopro;
- moldação por injecção;
- termoformação.

De forma a compará-los apresenta-se um breve resumo de cada um relativamente ao conceito e equipamento.

Moldação por compressão [3, 23, 24, 34]

É a técnica de processamento de plástico mais antiga. O processo basicamente envolve um molde de duas peças, a cavidade e o punção. Durante a compressão dos plásticos é necessário, para além da pressão, fornecer calor de forma a

amolecer os materiais. Actualmente a maior parte dos processos de moldação por compressão são efectuadas por equipamento sofisticado que controla de forma precisa a quantidade de material colocada na cavidade, bem como o tempo, temperatura e calor aplicado ao processo. Este é um dos poucos processos de processamento de plásticos que não requer que o plástico flua ao longo de distâncias significativas para preencher o molde. Esta falta de mobilidade resulta numa moldação lenta e baixas tensões de corte introduzidas durante o processo. Este nível baixo de tensões significa que os componentes produzidos desta forma tendem a manter a sua forma melhor do que outros produzidos com outro processo. Porque não é requerida uma grande mobilidade durante o processo, o plástico pode ter viscosidade elevada. Actualmente este processo já é efectuado de forma automática para que ocorra a variação mínima nos produtos produzidos, sendo que, alguns são já configurados com pré-aquecimento automático do material plástico. A carga do material é automática e precisa, bem como a ejecção da peça moldada. Independentemente do grau de sofisticação do equipamento, as etapas chave do processo de moldação por compressão são basicamente as mesmas:

1. o molde abre;
2. o material é introduzido na cavidade do molde;
3. o molde fecha comprimindo o material;
4. o molde pode ser aberto lentamente e fechado rapidamente para permitir a entrada de ar e a saída de gases;
5. depois de se ter dado tempo para que o plástico cure, abre-se o molde;
6. ejecta-se a peça resultante.

O material pode ser alimentado de várias formas, incluindo pó, grânulos ou pastilhas pré-dimensionadas. Para facilitar o processo de compressão é muitas vezes desejável pré-aquecer o material plástico. Este pré-aquecimento irá permitir melhor escoamento do material e ciclos de moldação mais rápidos. A parte final deste processo é controlada por uma combinação de três variáveis, o tempo, a temperatura e a pressão. Os moldes utilizados neste processo são relativamente simples quando comparados com outros moldes utilizados em outros processos, por exemplo na moldação por injecção. No processo de moldação por compressão é normalmente produzida rebarba (característica indesejável deste processo). A razão da existência de rebarba é que a quantidade de material introduzida no molde deve ser suficiente para produzir a peça de plástico, mas deve haver material em excesso para garantir que o molde seja totalmente preenchido.

O esquema seguinte (Figura 1.6) ilustra um molde de um processo deste tipo.

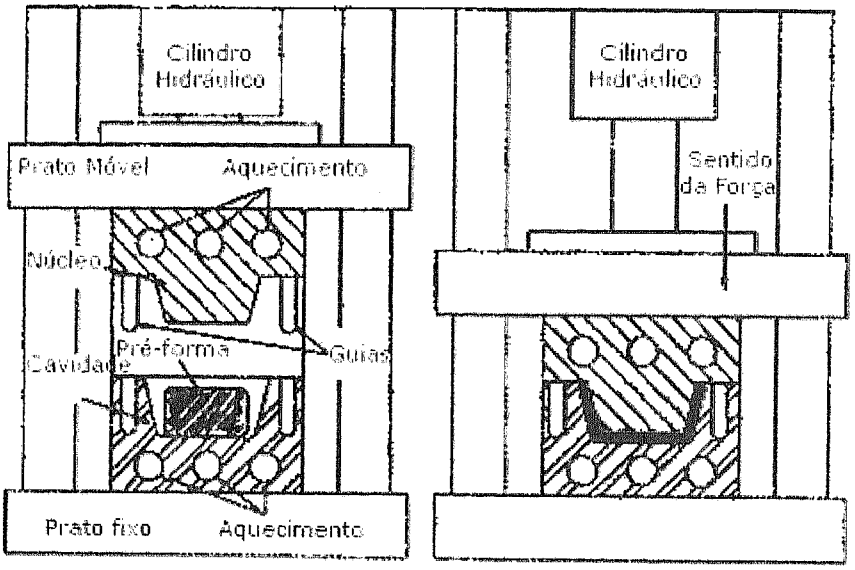


Figura 1.6 – Esquema de um molde de um processo de moldação por compressão [3]

Moldação por transferência [3, 23]

É muito semelhante à moldação por compressão. Muitas das prensas de moldação por compressão podem ser usadas como equipamento de moldação por transferência com poucas ou nenhumas modificações. As características que o diferenciam da moldação por compressão são:

- o material é carregado num recipiente de transferência;
- o material é forçado a entrar no molde por um pistão de transferência;
- o processo de transferência apresenta ciclos mais rápidos do que os processos de compressão;
- há mais desperdício no processo de transferência;
- o processo de transferência leva ao encapsulamento de outros materiais ou partes.

Muitos especialistas consideram este processo o antecessor directo da moldação por injecção. É um processo essencialmente usado para termoendurecíveis e borrachas.

As etapas típicas deste processo são:

1. o material é alimentado ao recipiente de transferência. A quantidade de material da carga é estimada e refinada após sucessivas moldações. Quando determinada com precisão a quantidade da carga, esta pode ser facilitada utilizando pré-formas. Estas podem eventualmente ser pré-aquecidas num microondas externo ou no próprio recipiente de transferência, o que se traduz em ciclos de moldação mais curtos, melhor escoamento do material e

uma moldação mais precisa e eficiente. Deste recipiente o material é transferido para o molde;

2. o molde fecha sob pressão;
3. o pistão permanece em posição de manter o material sob pressão até que o plástico cure ou solidifique:
4. o pistão recolhe com o molde ainda fechado e o material solidificado que fica retido no recipiente de transferência é retirado.
5. o molde abre e o componente enformado é ejectado;
6. repete-se o ciclo.

A Figura 1.7 dá-nos uma imagem esquemática de um processo de moldação por transferência.

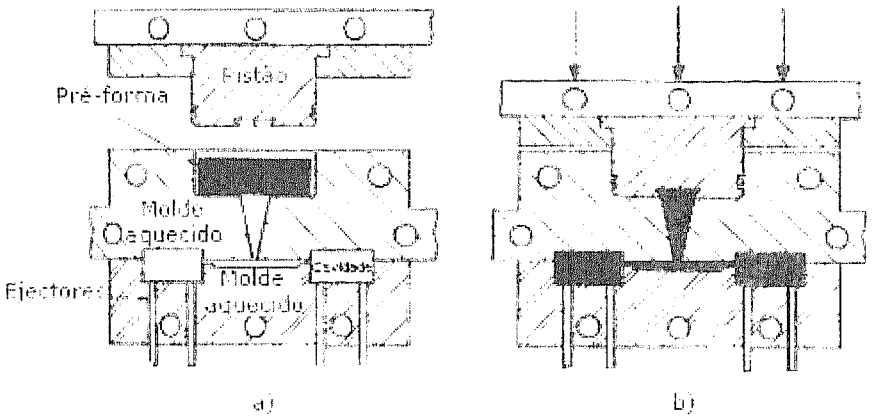


Figura 1.7 – Esquema de um molde de um processo de moldação por transferência: a) pré-forma em posição; b) Material é forçado a entrar na cavidade [23]

Extrusão [3, 22, 23, 34]

É o processo mais comum de processamento de termoplásticos. Neste processo a matéria-prima é convertida num produto de secção transversal uniforme. As extrusoras são constituídas por um cilindro aquecido dentro do qual actua um pistão do tipo parafuso (semelhante ao "sem fim") que obriga o material a deslocar-se, comprimindo-o e acelerando o amolecimento e a fusão até que este atinge a fieira (parte final da cabeça de extrusão). O parafuso desempenha funções diversas incluindo a alimentação, transporte, fusão e homogeneização do material. O material usado em extrusão é normalmente do tipo granulado. À frente do fuso de extrusão é montado um conjunto a que se chama "cabeça de extrusão", cuja função é permitir a produção homogénea do extrudido com a configuração desejada. A cabeça de extrusão, tal como o cilindro, é mantida a temperatura constante. À entrada da cabeça de extrusão existe um filtro destinado a reter

impurezas ou grânulos não fundidos. O resto da cabeça de extrusão constitui a chamada fieira, que é um conjunto de elementos que definem um percurso que, na abertura para o exterior, irá definir o perfil do extrudido.

Apresenta-se de seguida na Figura 1.8 uma imagem esquemática de uma extrusora.

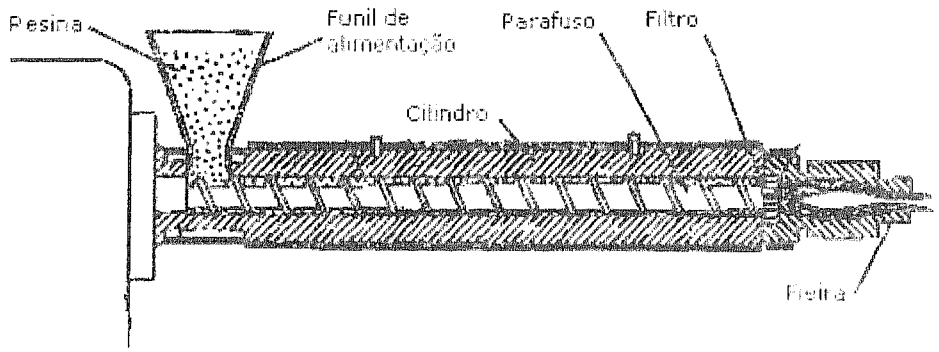


Figura 1.8 – Esquema de uma extrusora [24]

O parafuso de extrusão típico apresenta normalmente três zonas:

- zona de alimentação: é a parte mais profunda do canal e é onde se dá o aquecimento do material e o seu transporte para as zonas seguintes;
- zona de compressão: inicia-se a passagem do material do estado sólido a um estado viscoso. É onde se dá a pressurização. A profundidade da rosca decresce gradualmente. A mudança de estado do material deve-se não só ao aquecimento por condução a partir do cilindro mas também à dissipação viscosa provocada pelas elevadas tensões de corte a que o material fica sujeito devido ao gradiente de velocidade no canal. O comprimento desta zona depende das propriedades reológicas do material, sendo que é normal existirem parafusos específicos para cada tipo de material;
- zona de medição: o canal volta a ter profundidade de rosca constante (mas menor do que na zona de alimentação). É nesta zona que se dá a homogeneização do fundido em termos de temperatura e dispersão de aditivos adicionados ao material.

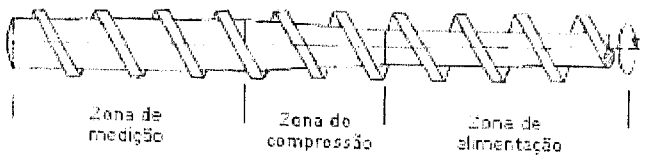


Figura 1.9 – Esquema de um parafuso típico de extrusão [34]

Podem depois referir-se variantes deste processo como sejam:

- extrusão de duplo fuso (co-rotativos ou contra-rotativos);
- co-extrusão: os materiais que constituem o filme multi-camada são processados em extrusoras distintas que debitam para uma fieira comum.

Se se tiver em conta o volume de matéria-prima transformada, o processo de extrusão e suas variantes é o mais importante. Mais de 50% dos termoplásticos são transformados por um processo deste tipo [22].

Moldação-sopro [3, 23, 24, 34]

Esta tecnologia é baseada na extrusão e é a que mais se usa para produzir objectos ocos. O equipamento utilizado consiste numa linha de extrusão que debita uma manga (perfil tubular), a pré-forma. Quando se dá a insuflação da pré-forma, presa no molde, contra as paredes frias deste, forma-se a peça que, quando arrefecida, é extraída. Apresenta-se na Figura 1.10 um esquema de um processo de moldação-sopro.

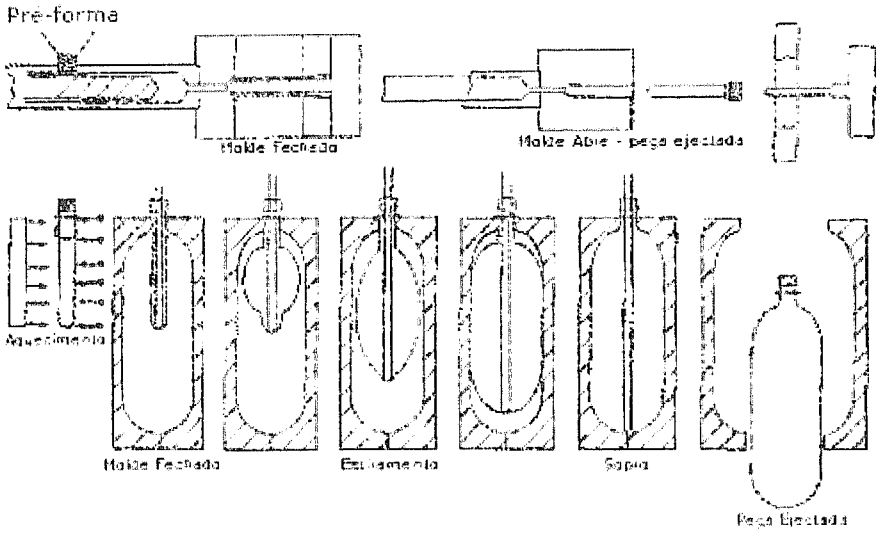


Figura 1.10 – Esquema de um processo de moldação-sopro [3]

Moldação por injecção [3, 22, 23, 34]

É um dos métodos de processamento de plásticos mais comuns actualmente, em especial para componentes de formas tridimensionais complexas. O material sólido (grânulos ou pó) é carregado numa máquina onde é, sucessivamente aquecido, até à fusão e é forçado sob pressão para dentro de um molde fechado. O material fundido arrefece no molde, e após retomar a rigidez que lhe permite manter a forma do objecto, é removido. É um dos processos mais versáteis para a produção de peças em plástico.

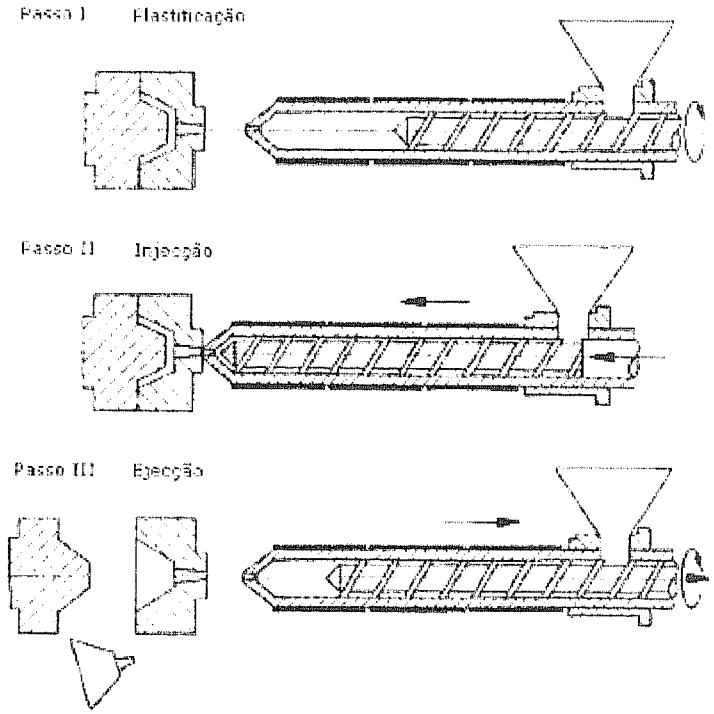


Figura 1.11 - Esquema de um processo de moldação por injecção [34]

Termoformação [3, 22, 23, 34]

Consiste em aquecer uma folha de material até à sua temperatura de amolecimento e sob a influência de calor e pressão, ou vácuo, forçar o material quente (flexível) contra os contornos de um molde. Depois segue-se a fase de arrefecimento até o material recuperar a rigidez inicial, obtendo-se o produto na forma desejada.

Calandragem [24]

Neste processo o material é espremido na forma de folha contínua passando entre dois cilindros aquecidos e rotativos, que rodam a velocidades ligeiramente diferentes. A espessura da folha é controlada pela folga ajustável, entre os rolos.

1.4 RECICLAGEM

1.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A indústria de plásticos desde sempre reciclou os desperdícios gerados na unidade produtiva. No entanto, a reciclagem de plástico após consumo está ainda em desenvolvimento.
À medida que as infra-estruturas de recolha e as tecnologias de reciclagem evoluíram, assim evoluíram também as taxas de reciclagem de plástico. As iniciativas para converter plásticos usados em produtos novos e úteis aumentaram tremendamente ao longo dos últimos anos. Hoje em dia, reciclar tanto material quanto o que é possível, é um objectivo partilhado quer por consumidores quer pela indústria. Reciclar é uma parte vital de uma estratégia integrada de gestão de recursos. No entanto, há que ter em conta que para reciclar é essencial que a utilização de resíduos como matéria-prima secundária seja economicamente vantajosa, que existam mercados para os produtos reciclados e ainda, que existam meios e tecnologias eficazes para a recolha, separação e transformação dos resíduos.

Hoje em dia grandes avanços estão a acontecer na reciclagem, o que combinado com outras estratégias de gestão de recursos está a contribuir para a redução do material que, de outra forma, iria acabar em aterro.
No entanto, apesar de os termoplásticos serem teoricamente recicláveis, os mercados estão apenas preparados para os plásticos reciclados que podem competir em preço e qualidade com os materiais alternativos. Sem mercados sustentáveis o material reciclado terá essencialmente como fim a "deposição" em armazém [16].

Desenvolver um método de reciclagem eficiente, vantajoso em termos de custos e que sirva o seu propósito, retirando os plásticos da corrente de resíduos e colocando-os de novo no processo produtivo, requer uma infra-estrutura.
Tal como com outros recicláveis, a infra-estrutura necessária para reciclar plásticos consiste normalmente em 4 componentes principais: recolha, triagem, recuperação e utilização final.

As componentes de recolha e triagem são fundamentais para que a reciclagem do plástico atinja os seus objectivos. Porém, nem sempre é fácil e barato separar os diferentes materiais contidos nos circuitos de resíduos sólidos urbanos, dada a

ausência de interesse económico desta operação. Por outro lado, se os resíduos não chegam aos recicladores em quantidade e qualidade adequada, a reciclagem dos mesmos poderá ficar inviabilizada. Por este motivo, foi criado o sistema voluntário de identificação de diversos polímeros vulgarmente utilizados em embalagem. Este sistema de codificação foi introduzido em 1988 pela SPI (Society of the Plastics Industry, Inc), e veio trazer enormes benefícios uma vez que possibilita a criação de circuitos de recolha eficazes, nomeadamente de recolha selectiva, que permitem a obtenção de fontes de resíduos em quantidade e qualidade desejáveis para a reciclagem. Os seis tipos de polímeros mais utilizados em embalagem são marcados com um código numérico próprio e o seu acrónimo.

A Tabela 1.9 adaptada de [35], resume os códigos SPI para os diferentes materiais, possíveis aplicações em embalagem e de reciclados.

Tabela 1.9 – Código SPI para os materiais usualmente utilizados em embalagem [35]

Símbolo	Designação	Material	Exemplos de aplicação	Produtos reciclados
	PET	Polietilenoterefalato	Garrafas de água	Fibras, garrafas, vestuário
	PEAD	Polietileno de alta densidade	Recipientes de água, leite e sumos, garrafas de iogurte, sacos, garrafas de detergente	Embalagens de detergente de roupa, baldes de lixo, mesas
	PVC	Policloreto de vinilo	Garrafas de óleo alimentar	Embalagens, perfis de construção, pavimentos
	PEBD	Polietileno de baixa densidade	Sacos, filmes de paletes	Recipientes de lixo, pavimento, filme e folha
	PP	Polipropileno	Embalagens de margarina, caixas de CD	Caixas de baterias de automóvel, escovas e vassouras e paletes
	PS	Poliestireno	Caixas de iogurte, esferovite	Termómetros, embalagens de ovos
	Outros EPS PE ABS PC SBR	 Poliestireno expandido, Polietileno, Poliacrilo/butadieno/estireno, Policarbonato Borracha de Butadieno/estireno		

Se a recolha dos resíduos de plástico ocorrer após estes terem entrado na corrente de RSU será pior, pois, desta forma, o plástico estará provavelmente mais

contaminado, e, portanto, será mais difícil reciclá-lo de forma rentável. Se a recolha ocorrer antes destes entrarem na corrente de RSU, o plástico irá surgir relativamente limpo e será mais fácil o processo de reciclagem após algumas operações de separação e purificação [36].
Os resíduos de plástico presentes nos RSU são compostos por polímeros que, ou são incompatíveis, ou estão muito contaminados. Os contaminantes, que podem na totalidade chegar até a 50% em peso, são diversos, nomeadamente papel, alumínio, latão, madeira, têxteis e resíduos orgânicos [37].

A reciclagem em geral depende de factores diversos. De facto, segundo Gil [37], há indicações obtidas com a experiência de outros países que apontam para que se tenham em consideração as seguintes questões relativas à reciclagem em geral:

- cooperação com as autoridades locais;
- identificação e estudo dos mercados para os produtos reciclados;
- escolha do local de reciclagem de forma a minimizar o transporte e a manutenção;
- análise da viabilidade da empresa de reciclagem, incluindo a quantificação dos benefícios sociais, permitindo ganhos comparativamente a outros processos alternativos.

O mesmo autor refere uma dupla vantagem da reciclagem, a saber, a redução do volume final dos resíduos e a economia de energia e de matérias-primas. Refere que este tipo de gestão de resíduos poderá não ser muito barato, mas origina um retorno do investimento com os materiais produzidos, podendo ainda ser contabilizados como poupanças, os custos relacionados com os aterros sanitários e os benefícios sociais obtidos (diminuição da poluição e economia de recursos naturais). Também Ávila e Duarte [38], na mesma linha de raciocínio, referem que quando os ganhos ambientais são tidos em consideração poderá ser permitido um maior consumo energético durante o processo de reciclagem mecânica. Este aumento no custo poderá ser compensado pela redução dos custos indirectos de deposição em aterro, que deveriam ser entendidos como um benefício social.

1.4.2 A RECICLAGEM EM NÚMEROS

Neste ponto será apresentada uma breve síntese que pretende caracterizar o panorama actual da reciclagem na Europa, e em particular, em Portugal.
De acordo com o referido na revista Tecnologias do Ambiente, Julho-Agosto de 2003 [39], os resíduos de plástico reciclados em Portugal são provenientes essencialmente do circuito industrial nacional (76%). Do circuito nacional doméstico provêm apenas 10% dos plásticos reciclados e a importação de indústrias estrangeiras regista também 10% do total.
A Plastval estima a capacidade de reciclagem global em Portugal, em 1999, em cerca de 47 000 ton/ano, sendo este valor bastante mais elevado do que o correspondente ao recolhido pelas autarquias [5].

Na Europa ocidental, segundo a APME [20], houve, em 2000, um aumento de 17% de recuperação de plástico pós-consumo através de reciclagem mecânica, o que representou cerca de 11% de plástico total disponível para recolha. Este aumento, que foi muito superior ao aumento das quantidades de resíduos, deveu-se ao preço relativamente elevado dos plásticos virgens em 2000 e à melhor recolha que aconteceu sobretudo em Itália, Espanha e França. As Figuras 1.12 e 1.13 apresentam o panorama da recuperação de plástico na Europa Ocidental, entre 1991 e 2000.

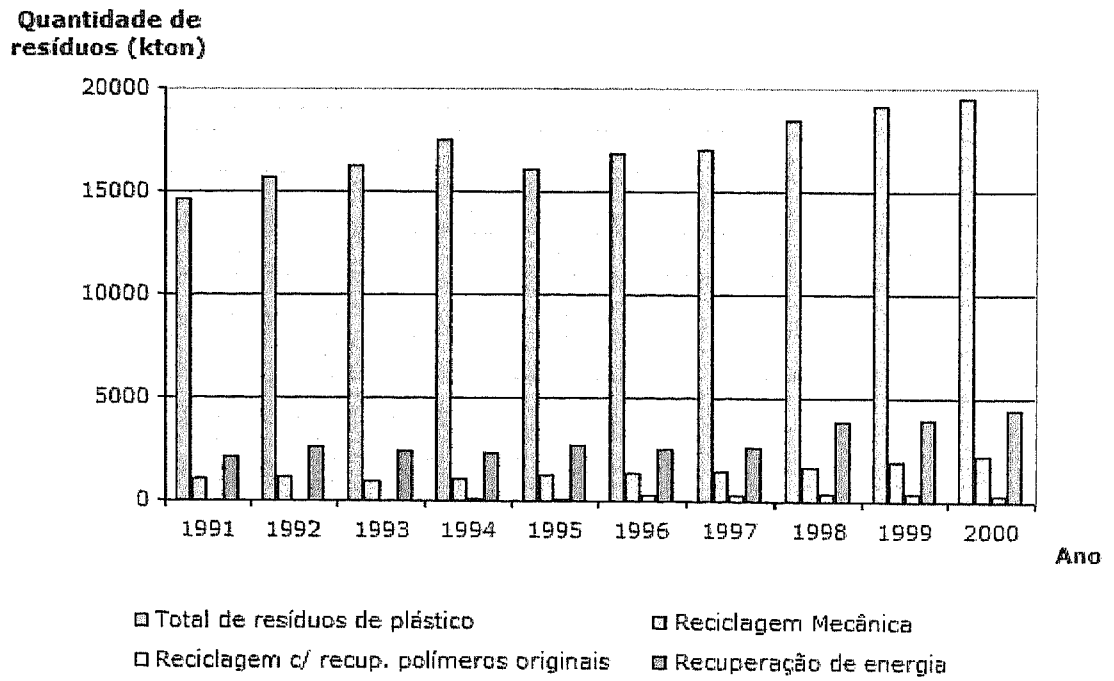


Figura 1.12 – Quantidade de plástico recuperado entre 1991-2000, na Europa Ocidental [20]

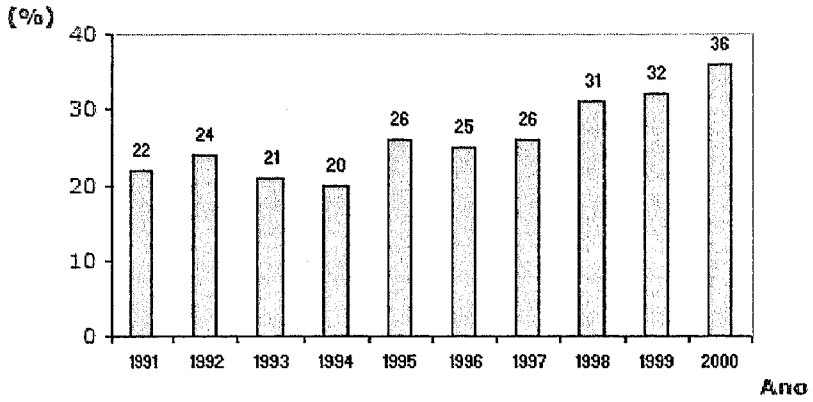


Figura 1.13 – Taxa de resíduos plástico recuperado entre 1991-2000, Europa Ocidental [20]

Também segundo a APME [20], Portugal e Grécia foram os países com menor taxa de reciclagem mecânica em 2000, pois não ultrapassaram o valor de 5%. Com taxas superiores a 20% apenas a Alemanha, a Áustria, a Holanda e a Bélgica, situando-se as taxas dos restantes países entre estes dois patamares.

A título de resumo, a mesma fonte aponta para:

- ⇨ reciclagem mecânica total em 2000 = $1{,}9 \times 10^6$ ton (taxa de reciclagem: 17,9%);
- ⇨ total adicional necessário para cumprir a meta de 20% = $1{,}0 \times 10^6$ ton (+53%).

Em 2000, o sector de embalagem foi novamente o maior consumidor de plástico. Em termos da recuperação de resíduos de plástico, verificou-se um aumento de 41% em 1999, para 46% em 2000. Estes valores reflectem algum progresso dos países com baixas taxas de recuperação e a manutenção dos valores de recuperação dos países que já estavam no topo. A recuperação de resíduos de plástico representa um enorme desafio, por estes se encontrarem misturados e por estarem geralmente sujos. Este desafio é ainda maior para alguns países que estão com alguma dificuldade em cumprir as taxas mínimas [20].

Em 2001, abriu em Itália uma unidade nova de recuperação de plástico de embalagem (a maior da Europa), que inclui um sistema integrado de triagem, recuperação e reciclagem de plástico de embalagem. Na operação de triagem possui a capacidade de separar e recuperar 8 500 kg/h de plástico (o equivalente a 250 000 embalagens de líquidos). Estes resíduos são depois tratados de forma a produzir flocos (de PET), que são utilizados depois em processos industriais subsequentes. A taxa de produção de PET reciclado é de 3 300 kg/h. Os desperdícios deste processo são transformados em combustível para recuperação

BIBLIOTECA F.E. PORTO

energética. Estima-se que esta unidade reduza a deposição em aterro em cerca de 600 000 m^3/ano [20].

Apresenta-se na Tabela 1.10, adaptada de [20], um resumo da recuperação de plástico na Europa Ocidental, com indicação dos mesmos dados para Portugal e UE, no ano 2000.

Tabela 1.10 - Recuperação de resíduos de plástico na Europa Ocidental [20]

	Reciclagem[1] (%)	Recuperação energética [2] (%)	Plástico não recuperado (%)	Total de resíduos de plástico disponíveis para recolha (kton)	Total de resíduos recuperados (kton)
Portugal	2,7	24,2	73,1	438	118
Total UE	12,5	20,2	67,3	18836	6426
Europa Ocidental	13,0	22,6	64,4	19540	6954

Por sua vez no Canadá, em 1998, apenas 52% do PET e 33% do PEAD disponíveis no circuito doméstico de resíduos foram recuperados para reciclagem [16].

Segundo Arandes *et al.* [40], estima-se que se recupera ou recicla menos de 15% dos materiais plásticos residuais. É ainda referido que o plástico, pela sua composição e origem (derivado do petróleo e portanto recurso não renovável), é um resíduo de alto valor, relativamente fácil de recuperar e abundante. No entanto, não tem sido alvo de recolha selectiva e a maioria do que é recuperado procede das estações de tratamento de resíduos domésticos, pelo que a recuperação é mais difícil.

1 $$\text{Taxa de reciclagem} = \frac{\text{Quantidade reciclada a nível local + Quantidade exportada para reciclagem}}{\text{Quantidade de resíduos disponíveis para recolha}} \times 100$$

2 $$\text{Taxa de recuperação energética} = \frac{\text{Quantidade de resíduos para recuperação energética}}{\text{Quantidade de resíduos disponíveis para recolha}} \times 100$$

1.4.3 RECICLAGEM - CLASSIFICAÇÃO

A reciclagem pode ser vista sob duas perspectivas, como uma actividade económica ou como uma actividade ambiental. Se a reciclagem for vista como uma actividade ambiental, terá os seus impactos inerentes (não necessariamente positivos ou negativos). A análise de ciclo de vida é uma ferramenta que permite comparar os impactos dos vários tipos de reciclagem em termos de recursos e ambientais. Outra técnica, uma metodologia que tem por base os mesmos princípios que a análise de ciclo de vida, é o método dos perfis ambientais, que também utiliza factores de ponderação que permitem comparar e efectuar a ordenação dos vários impactos de cada tipo de reciclagem [41]. Este método é também referido por Mølgaard como forma de avaliar os impactos da deposição de plásticos dos RSU [42].
Se a reciclagem for vista como uma actividade económica, o processo de reciclagem representará a recuperação de um valor presente num produto que já serviu o fim para que foi produzido. Dependendo da fracção do valor que é recuperado pode ser classificada em quatro categorias, isto é reciclagem primária, secundária, terciária e valorização energética [31, 32, 41].

A Reciclagem Primária consiste na conversão dos resíduos de plástico produzidos pelos processos transformadores (aparas, rebarbas e peças defeituosas das secções de corte ou de molde) em produtos com características de desempenho equivalentes às daqueles produtos fabricados a partir de polímeros virgens. Este tipo de reciclagem, praticada normalmente pelo próprio produtor ou transformador, realiza-se com tecnologia simples (genericamente os desperdícios são separados, granulados, lavados e reintroduzidos no processo) e é economicamente rentável, uma vez que evita a perda dos desperdícios e influencia os custos de matéria-prima, normalmente significativos na estrutura de custos dos produtos.
Tem porém algumas limitações relacionadas com contaminações e com a perda de propriedades após cada novo ciclo de processamento, bem como dificuldades relacionadas com o manuseamento de desperdícios de baixa densidade aparente [41, 43].

A Reciclagem Secundária é a conversão de resíduos de plástico por um processo, ou por uma combinação de operações, para a produção de bens diferentes daqueles que os originaram e com especificações de menor exigência que as originais. São reciclados desta forma os resíduos de plásticos provenientes da recolha selectiva dos RSU, bem como resíduos de plástico industriais e agrícolas. Dada a diversidade de tipos de material que constituem estes resíduos é

fundamental uma boa separação. A separação deve ser realizada tendo em conta o objectivo final, ou seja, tendo em conta se a reciclagem secundária a realizar será do tipo monopolímero ou de plásticos mistos [41, 44].

Os processos utilizados na Reciclagem Primária e Secundária são mecânicos, razão pela qual estes tipos de reciclagem são também referidos como Reciclagem Mecânica.

A Reciclagem Mecânica tem etapas comuns em todos os processos, nomeadamente:

a) separação dos diferentes materiais e tipos de plástico adequados para o processo pretendido. Na reciclagem secundária os resíduos têm de ser preparados de forma a poderem ser novamente processados (por exemplo terá de proceder-se à separação de rolhas de outros materiais, de rótulos e outros). A separação pode ser feita por via seca (por ar) ou por via húmida (flutuação), baseando-se ambas nas diferentes propriedades físicas dos materiais [37, 45];
b) trituração/moagem dos plásticos seleccionados, em pequenos fragmentos;
c) lavagem do plástico fragmentado para que lhe sejam retirados todos os contaminantes;
d) secagem do plástico lavado para se retirar o excesso de água;
e) aglutinação na qual se completa a secagem do material e simultaneamente se reduz o volume;
f) transformação, na qual a massa plástica se funde e se torna homogénea sendo depois arrefecida e granulada formando pequenos grãos plásticos.

A indústria transformadora de plástico é um pouco resistente à utilização de plásticos reciclados a partir de lixos. Isto, e de acordo com o referido por Bernardo [43], por não ser sempre possível garantir a regularidade dos fornecimentos, a qualidade e as especificações adequadas.

A Reciclagem Terciária ou Química é a transformação dos resíduos de plástico em produtos químicos e combustíveis por processos termoquímicos [41].

Os processos de reciclagem químico e térmico dão origem a uma variedade de produtos finais que constituem os blocos construtivos de que são feitos os plásticos. Neste processo as cadeias poliméricas dos plásticos são quebradas até à obtenção dos seus componentes moleculares originais, podendo obter-se novos polímeros iguais ao polímero original (*feedstock recycling*), novos polímeros diferentes do

polímero original ou outros produtos químicos, de que o metanol e o amoníaco são exemplos e que podem ser utilizados por diversas indústrias para os mais diversos fins. Por outras palavras, os produtos reciclados são praticamente idênticos às matérias-primas correntes e monómeros utilizados para produzir plásticos novos, fibras sintéticas e muitos outros produtos derivados de petróleo.

Processo Químico

O processo químico utilizado para converter alguns plásticos nas suas matérias-primas é chamado despolimerização. São usadas frequentemente duas formas deste processo: a metanólise e a glicólise. A reciclagem química é mais adequada para poliésteres, poliuretanos e poliamidas [44].

Com a metanólise, o polímero usado limpo e granulado é misturado com o metanol num processo químico sob calor e pressão. Num processo de 2 etapas, o PET, por exemplo, é convertido nas suas matérias-primas (dimetiltereftalato e etilenoglicol), os quais podem ainda ser purificados, misturados com matérias-primas virgens, e reagir para produzir PET com 25% de teor de reciclados.

No processo de glicólise os polímeros de condensação, nomeadamente o PET, é misturado com o etilenoglicol sob calor e pressão e é convertido nos monómeros que lhe deram origem, que podem ainda ser purificados, misturados com matérias-primas virgens, e reagir para produzir PET com 25% de teor de reciclados.

Estes processos proporcionam uma utilização final para o PET em embalagem de alimentos e bebidas. No entanto, a utilização final principal do PET é em fibras, assim como em folhas e componentes moldados e embalagens não alimentares. Nestas aplicações, os granulados limpos podem ser usados sem sofrer o processo de despolimerização.

Processo Térmico

Através de um processo conhecido como decomposição térmica ou pirólise, o plástico usado é aquecido numa unidade de reciclagem até temperatura entre os 500-1600ºC, na ausência de oxigénio, ocorrendo a sua decomposição química e térmica. Existem três processos principais, nomeadamente a pirólise, a gaseificação e o craqueamento [44, 46].

À temperatura utilizada, os plásticos são convertidos nos produtos de petróleo que lhe deram origem. Estes produtos líquidos são refinados e transformados numa grande gama de produtos vendáveis, incluindo plásticos novos, fibras sintéticas, lubrificantes de grande qualidade e gasolina.
Para além dos produtos de petróleo líquidos, esta tecnologia de reciclagem produz pequenas quantidades de produtos carbonosos e gases leves. Os produtos carbonosos podem ser vendidos para utilização na produção de carvão activado, pigmentos ou produtos de borracha. Os gases leves podem ser reutilizados no processo.

Por último temos a Reciclagem Quaternária ou Valorização Energética ou incineração. Este é um processo de combustão controlado (por queima de resíduos combustíveis) que tem como produtos finais gases, um resíduo incombustível ou pouco combustível e energia [41, 44].
A incineração a altas temperaturas permite reduzir o volume de resíduos em cerca de 90% [36, 37], permitindo tratar todo o tipo de resíduos e adicionalmente produzir energia.
A incineração de resíduos de plástico, quando estes já não têm outra valorização possível, produz energia e poupa espaço no aterro controlado.
Como limitações a este processo está a potencial toxicidade das emissões gasosas que não é sempre convenientemente compreendida, e a que a opinião pública é bastante sensível. Para além deste problema que tecnicamente é possível controlar, existe o problema da deposição das cinzas produzidas no processo de incineração, cujo controlo do lixiviado pode ser caro e nem sempre é eficaz do ponto de vista ambiental [36].
O processo de incineração, comparativamente ao da reciclagem, é menos rentável, apesar de poder originar algum retorno do investimento através da energia produzida e é ainda menos lucrativo devido aos custos elevados para controlar as emissões para o meio ambiente [37].
Também é possível combinar o processo de pirólise com o de valorização energética do produto. Como prova disso um processo suíço trata os resíduos sólidos urbanos por compactação, desgaseificação e pirólise numa etapa a 600ºC, alimentando os gases produzidos a um forno de incineração a 2000ºC [40].

O sucesso das actividades de reciclagem é muito dependente do facto de o processo ser ou não economicamente favorável. Para que o processo atinja o seu objectivo ambiental, o seu perfil ambiental e o seu perfil económico terão de ser

ambos favoráveis [41]. Para além disso, as questões de reciclabilidade deverão ser ponderadas logo na fase de projecto de um produto, devendo esta questão ser tida em consideração na fase de selecção do material juntamente com as habituais questões de custos, montagem, satisfação do cliente e outras. O potencial de reciclagem deve, portanto, surgir no início do processo e não no fim. Se o preço dos polímeros reciclados se aproximarem dos preços dos polímeros virgens a única forma de tornar os produtos reciclados competitivos é melhorar as suas características, fornecendo compostos com propriedades bem definidas e reprodutíveis para um nicho de mercado estabelecido [32].

Apresenta-se agora um pequeno resumo de alguns trabalhos desenvolvidos na área da reciclagem.

1.4.4 RECICLAGEM DE PLÁSTICO HOMOGÉNEO

1.4.4.1 Reciclagem Química

A reciclagem de resíduos de plásticos por pirólise oferece um grande potencial para a resolução do problema dos RSU.

Em 1998, McCaffrey *et al.* [47], estudaram um processo de termólise com destilação reactiva do polietileno. As reacções ocorreram a 440ºC numa atmosfera azotada. Operando nestas condições foi possível obter taxas de conversão do polietileno mais altas do que as que se obteriam através de um processo de pirólise convencional. A importância relativa das várias fases do mecanismo de degradação térmica foi bastante diferente da observada em outros estudos em que foram apenas usados os processos de termólise ou pirólise.

Milne *et al.* [48], por outro lado, estudaram em 1999, um processo reciclagem de polietileno por ultra-pirólise. Segundo os autores, trabalhos anteriores sobre ultra-pirólise, em reactor à escala laboratorial, indicaram que o tempo de residência era um parâmetro importante para optimizar o rendimento do processo. No estudo de Milne *et al.* utilizou-se um reactor de leito fluidizado à escala piloto, capaz de garantir o tempo de residência necessário para conversões elevadas dos resíduos de polietileno em olefinas. A recuperação dos monómeros a partir de polietilenos e polipropilenos é normalmente problemática uma vez que a pirólise destes polímeros em condições ditas convencionais resulta numa gama variada de produtos e baixo rendimento de monómero. O equipamento usado neste caso permitiu operar a temperaturas elevadas e tempos de residência baixos (condições favoráveis a conversões elevadas dos resíduos em olefinas). Os resultados foram bastante satisfatórios já que se concluiu que a pirólise de PEBD a temperaturas entre 780 e 860ºC e com tempos de residência entre 400 e 600 ms originaram rendimentos de cerca de 75% (em peso) de olefinas.

Também De La Puente *et al.* [46] estudaram, em 2002, a reciclagem química do PEBD, através de um processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Neste caso, o polietileno foi dissolvido em tolueno e convertido a 500ºC em hidrocarbonetos da gama das gasolinas com elevado teor de aromáticos, gases olefínicos (C_3-C_4), isoparafinas (C_4-C_5) e coque (que não representou nenhum problema para a operação da unidade). Os resultados deste estudo foram considerados bons e demonstraram que um processo deste tipo é economicamente viável.

Em 2002, Karaduman *et al.* [49] investigaram a degradação térmica de um resíduo de poliestireno para a obtenção de produtos de alto valor comercial ou

combustíveis. Foi possível concluir-se que trabalhando na presença de solventes a 400ºC se conseguiu aumentar a conversão nos produtos desejados (para cerca de 95%) e reduzir-se a produção do resíduo sólido para menos de 5%. Operando a temperaturas entre os 350 e os 450ºC não se verificaram alterações significativas nos resultados.

Simon e Kaminsky [50], estudaram a pirólise de formulações de politetrafluoroetileno (PTFE) com negro de carbono, fibra de vidro e bronze, num reactor de leito fluidizado. Com este processo foram obtidas grandes quantidades de tetrafluoroetileno (TFE) e hexafluoropropeno (HFP) que são monómeros importantes para a produção de fluoropolímeros. Os melhores rendimentos foram obtidos para temperaturas entre os 545 e os 600ºC. Para temperaturas superiores o rendimento do processo baixou significativamente. Com a investigação realizada pelos autores foi possível demonstrar que este processo constitui uma oportunidade interessante de reciclagem química deste polímero.

Rebeiz e Craft [36] referem um processo de reciclagem de PET para produzir poliésteres insaturados. Estes, se correctamente formulados, podem constituir a forma de produzir uma resina de baixo custo para compósitos à base de poliésteres. Em particular, é descrita a investigação relativa à utilização de resina de PET para a produção de um material compósito com bom desempenho para a construção (cimento polimérico). O processo consiste em modificar quimicamente o PET reciclado de forma a produzir poliésteres insaturados. É adicionado um promotor da reacção e um iniciador, à resina de poliéster insaturado de reciclado de PET, seguido de mistura com gravilha areia e cinzas volantes deixando que a cura ocorra à temperatura ambiente. Assim, este compósito consiste em agregados ligados por uma resina de poliéster em vez do típico ligante de cimento e água. O produto apresenta boas propriedades mecânicas e de durabilidade. Uma alternativa deste tipo tem algumas vantagens, nomeadamente na redução das fontes de custo e evitando a deposição do resíduo de PET no curto prazo. Segundo os autores, o sector da construção constituiu um mercado bastante promissor para a utilização de produtos reciclados de plástico, quanto mais não seja pela grande dimensão do sector. No entanto, é necessário ter em consideração que um produto para utilização em construção deverá ter propriedades específicas: ser mais forte, mais durável e mais barato que os materiais convencionais como sejam o aço, o cimento, a madeira ou a alvenaria.

1.4.4.2 Reciclagem mecânica

Apesar de os polímeros poderem ser reciclados de várias formas, a reciclagem mecânica é considerada preferencial. Um processo deste tipo compreende, tal como foi referido anteriormente, a recolha, a triagem, destroçamento, lavagem e secagem do material, que normalmente é reprocessado por extrusão em granulados para moldação normal. Os factores técnicos a ter em consideração num processo deste tipo são: a identificação e separação de forma a obter grupos de polímeros bem definidos sem outro tipo de contaminantes, que possibilitem a obtenção de produtos de pureza aceitável. Trabalhos experimentais demonstraram que as propriedades dos polímeros reciclados dependem não só da quantidade de impureza presente, mas também da natureza química das impurezas e contaminantes. Será talvez a natureza química que terá um papel mais relevante em relação à compatibilidade dos polímeros e suas propriedades térmicas [44].

Segundo Brophy [51] é certo que se o material de plástico for suficientemenete homogéneo para retornar ao mercado como reciclado mecânico, representa uma solução de baixo custo e baixo consumo energético e deve ser seguida. O PEAD reciclado a partir de garrafas de PEAD é um bom exemplo disso.

Na América do Norte há várias empresas capazes de reprocessar plástico de pós-consumo. Os maiores recicladores de PET são vários produtores de fibra localizados nos EUA. Estas empresas obtêm o plástico em todo o Canadá e no EUA a preços competitivos. A capacidade de transformar outros plásticos como o PEAD está também bem distribuída no Canadá e nos EUA. Em menor número são os recicladores de filme, uma vez que as aplicações são mais limitadas [16].

Segundo Leidner e Boden [45] a separação e a lavagem constituem uma etapa fundamental da reciclagem mecânica de plástico homogéneo. Os processos de separação baseiam-se na diferença de algumas das propriedades dos materiais a separar, nomeadamente densidade, energia superficial, aspecto, cor, solubilidade, comportamento a baixas temperaturas e propriedades de escoamento. A fase de separação pode ser efectuada manual ou automaticamente. O cumprimento destas etapas permitirá obter mais facilmente um reciclado com propriedades próximas dos polímeros virgens. La Mantia [52] refere um caso de reciclagem, onde a fase de separação é quase um imperativo. Segundo o autor, é muito comum encontrar na mesma corrente de resíduos o PET e o PVC, mesmo que exista um sistema de

recolha selectiva, dado que ambos os materiais são usados para produzir o mesmo tipo de produtos (garrafas, por exemplo). A reciclagem destes materiais é normalmente precedida por uma fase de separação, a que se segue o reprocessamento dos polímeros homogéneos. A reciclagem heterogénea destes dois materiais iria trazer problemas diversos, tais como:

- degradação acentuada do PVC (se se operar à temperatura de processamento do PET), devida à grande diferença dos pontos de fusão dos materiais;
- degradação do PET, acelerada pela formação do ácido clorídrico formado durante a degradação do PVC (teores de PVC tão baixos como 100 ppm são suficientes para induzir a degradação);
- degradação do PET por quebra hidrolítica de cadeias, se em presença de água, motivo pelo qual o material deverá ser bem seco antes processar. O PVC não é sensível à presença de água;
- o PVC e o PET são muito incompatíveis e mesmo que estejam ultrapassados os problemas referidos anteriormente, as propriedades do material reciclado são pobres.

Por estas razões, é normalmente efectuada a separação dos dois polímeros. Contudo, o PET e o PVC apresentam densidades semelhantes, pelo que, o método de flutuação em água não funcionará bem neste caso. Assim, e para além da separação manual, foram já desenvolvidos alguns sistemas de separação automática com vários tipos de detectores. Os mais importantes são os baseados em fontes de raios-X, fluorescência e espectrofotometria de infravermelho. Cada um destes métodos detecta características diferentes destes dois polímeros (o sistema de raios-X detecta a cristalinidade do PET e o estado amorfo do PVC, outros sistemas reconhecem o átomo de cloro do PVC).

No entanto, em trabalhos posteriores, Paci e La Mantia [53], observaram que se o reprocessamento do PET (contaminado com PVC até teores deste componente da ordem dos 2000 ppm) for efectuado numa atmosfera de azoto, ou seja, eliminando o oxigénio do equipamento de processamento, irá ocorrer o aumento do peso molecular em vez dos fenómenos de degradação. É certo que estes dois fenómenos irão ocorrer ao mesmo tempo (irá haver competição de ambos), mas em condições adequadas (baixas temperaturas e velocidades de mistura elevadas), irá ser desfavorecido o processo de degradação. Desta forma, foi possível ultrapassar alguns dos problemas existentes até então na reciclagem do PET contaminado, sendo também de realçar que foi possível obter reprodutibilidades nos resultados deste trabalho.

A degradação que ocorre na reciclagem de plástico (seja homogénea, seja heterogénea) resulta na perda de propriedades. De facto, Loultcheva *et al.* [54] referem no seu trabalho realizado no âmbito da reciclagem de PEAD proveniente de resíduos de embalagem de líquidos, que esta degradação está presente quer no primeiro processamento, quer no tempo de vida útil dos produtos, mas é mais acentuada nas sucessivas operações de reprocessamento e reciclagem. Referem ainda que, de acordo com o exposto em outros trabalhos, se forem garantidas as condições de reprocessamento adequadas as propriedades do PEAD reciclado são próximas das do virgem. Neste trabalho foram recicladas garrafas de PEAD em duas máquinas diferentes, com o objectivo de estudar a modificação da estrutura e da morfologia e a alteração das propriedades mecânicas e reológicas como função do número de etapas de reciclagem e do equipamento. Durante o processamento do PEAD nas temperaturas de operação, as tensões termo-mecânicas induzem quer a quebra de cadeias, quer a formação de longas ramificações de cadeia. A acção estabilizante de antioxidantes evita a quebra de cadeias e o abaixamento do peso molecular. Conclui-se que as propriedades reológicas e mecânicas do PEAD reciclado são fortemente dependentes das condições de reprocessamento. Também segundo Bernardo [43], a degradação devida a sucessivos processamentos ocorre tanto nos plásticos simples como nos reforçados e aumenta com a temperatura. No caso dos plásticos não reforçados a degradação é devida a alterações na estrutura do polímero, tais como redução do peso molecular por quebra de ligações, aumento do peso molecular por reticulação e formação de insaturações e ciclizações devido a reacções de cadeias laterais. A reticulação e a quebra de cadeias podem também ser provocadas por degradação termo-oxidativa através de reacções radicalares na presença de oxigénio. Por isso é frequente que os plásticos comerciais contenham estabilizadores capazes de terminar ou inibir a formação de radicais. No caso dos polímeros reforçados a degradação dá-se na matriz polimérica, na interface polímero-reforço e no próprio reforço, constituído muitas vezes por fibras de vidro. A degradação é devida à quebra das fibras, resultante das tensões de corte geradas no processamento. O comprimento das fibras diminui até um limite assimptótico que não é ultrapassado com a continuação do processamento. Este autor refere que, com um tratamento matemático simples e informação experimental adequada, é possível calcular as propriedades do material reciclado e portanto produzir de forma a obedecer rigorosamente às especificações de um produto. A reciclagem de resíduos de plástico de baixa densidade (tais como filmes, fibras ou espumas) é problemática do ponto de vista de processamento, pois estes materiais prejudicam

a alimentação e mistura com o polímero virgem de densidade superior, pelo que precisam de ser previamente densificados. Para resolver este problema são utilizados dispositivos do tipo êmbolo ou parafuso que têm por finalidade comprimir o polímero até à densidade necessária a um processamento adequado.

Loultcheva *et al.* [54] salientam ainda que, tempos de residência elevados provocam uma diminuição das propriedades mecânicas, em particular do alongamento à rotura. Quando se usa equipamento com baixos tempos de residência as propriedades reológicas e mecânicas permanecem quase inalteradas, mesmo após cinco extrusões. Os mesmos resultados podem ser obtidos adicionando um estabilizante antes de cada extrusão. A competição entre a formação de cadeias ramificadas e a quebra de cadeias é responsável por este comportamento.

Em 2000, Boldizar *et al.* [55] descrevem o trabalho realizado também com resíduos de PEAD em ciclos consecutivos de extrusão e subsequente envelhecimento acelerado (termo-oxidação), com o objectivo de avaliar a possibilidade de reciclagem. O material estudado era proveniente de uma corrente real de resíduos e consistia essencialmente em resíduos de garrafas de detergentes e desinfectantes. Foram realizados 10 ciclos de extrusão/envelhecimento de 2-3 anos em ambientes interiores. Os resultados demonstraram que não houve degradação significativa do material durante os 10 ciclos de reciclagem simulados. Após estes 10 ciclos o material demonstrou capacidade para suportar o envelhecimento acelerado por termo-oxidação equivalente a mais de 40 anos de utilização em ambiente interior. Demonstraram também que a estabilidade à termo-oxidação foi melhorada pela adição de um estabilizante em cada etapa de extrusão. A termo-oxidação ocorre predominantemente na fase amorfa dos polímeros semi-cristalinos pelo que, dado o alto grau de cristalinidade do PEAD, este pode resistir a condições de potencial degradação por longos períodos.

Segundo Karlsson e Albertsson [56], o valor do PEAD reciclado desce se este contiver impurezas de outros polímeros (por exemplo PP, PS ou PET), porque estas impurezas causam fragilidades. A procura de plásticos reciclados é função da sua relação qualidade/preço em comparação com a mesma relação para produtos alternativos. A questão chave para todas as utilizações de plásticos reciclados é a possibilidade de produzir materiais de alta qualidade com um período de vida útil previsível e a preços que sejam competitivos com os dos polímeros virgens. A perda de propriedades dos polímeros durante a sua utilização e reprocessamento são factores que reduzem o tempo de vida útil dos polímeros reciclados. As propriedades de longo prazo destes polímeros dependem portanto da degradação

verificada durante a sua primeira vida útil e no reprocessamento, assim como do grau de contaminação.

Os incentivos económicos para reciclar plásticos de embalagem são menores do que para reciclar outros materiais de plástico, como por exemplo resíduos de plástico de aplicações na indústria automóvel. Liang [44] refere a reutilização de PP recuperado de pára-choques de automóveis como um bom potencial de mercado. O polímero é reforçado com resíduos da indústria de pneus, sendo também adicionada uma camada fina de oligómeros de acrílico. Deste processo resulta um termoplástico reforçado para extrusão e moldação por injecção com boas propriedades mecânicas. Apesar de os incentivos económicos para a reciclagem de plásticos de embalagem serem menores, há já algumas unidades de recolha de resíduos sólidos urbanos que vendem fracções de plástico separadas para reciclagem. O grau de mistura destas fracções é a questão chave para obter produtos de alta qualidade. A recolha e separação de resíduos de plástico são passos críticos na reciclagem. Em muitos casos é usada a separação manual, a qual não é desejável dos pontos de vista económico e saúde. Liang refere também uma aplicação na indústria de embalagem alimentar de reciclados com três camadas de filme plástico, em que se coloca uma camada de polímero virgem entre o alimento e a camada de polímero reciclado.

1.4.5 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS MISTOS

Tal como já foi referido, os plásticos de pós-consumo recolhidos do circuito doméstico são separados por tipo de polímero para os quais há já mercados estabelecidos para os reciclados. Há, no entanto, uma fracção dos plásticos recolhidos que não é adequada à reciclagem tradicional de plástico homogéneo por conter contaminantes. Na maior parte dos casos, estes resíduos são confinados em aterro, o que, tal como foi anteriormente exposto, será o menos desejável à luz dos princípios da gestão integrada de resíduos. Uma boa solução seria a reciclagem de plásticos mistos.
Através da reciclagem de misturas de plástico podem obter-se ganhos, uma vez que os processos são normalmente simples e suportam algum grau de contaminantes. Podem utilizar-se misturas de plásticos sujos e usados, transformando-os em produtos de utilização variada, mas que não requerem as propriedades do material virgem. Este conceito de reciclagem adapta-se bem a grande parte dos plásticos, que, após o ciclo de consumo, se encontram misturados e são de identificação e separação difícil.

Há indicações de que, no caso português, em zonas mais densamente povoadas, será aconselhável proceder a uma recolha selectiva. Ou então, obter os plásticos dos resíduos urbanos por separação simples da fracção não aproveitada nas centrais de triagem e proceder à reciclagem por um processo simples em que se possam utilizar os plásticos misturados para obtenção de produtos de utilização comum através de um processo simples e com aplicação fácil [37].

Serão de seguida apresentados alguns exemplos de tecnologias de reciclagem de plásticos mistos, evidenciando, sempre que possível, as vantagens e as limitações das mesmas. Pretende-se assim ilustrar aquilo que é o estado da arte neste âmbito e, em particular, irá dar-se ênfase à reciclagem mecânica de misturas de plásticos que é o tema central do presente estudo.

1.4.5.1 Reciclagem Química

Nos EUA e na Europa têm sido desenvolvidos processos de pirólise em reactores rotativos e de leito fluidizado [40].

Tal como referido por Brophy [51], haverá sempre grandes quantidades de material com separação difícil e onerosa que não permitirão a reciclagem mecânica e para

as quais a valorização energética será sempre uma solução preferencial. A prática desta última alternativa será, no entanto, influenciada, não no domínio dos custos ou recuperação energética, mas sim pela aceitação pública e política da nova unidade de incineração. Entre estas duas opções está o material que não é suficientemente puro para ser reciclado de forma homogénea, mas que tem potencial de recuperação. Brophy salienta ainda a urgente necessidade, à data, de encontrar uma solução de reciclagem, uma vez que na Alemanha, em 1996, apenas uma pequena parte do total de resíduos de plástico teriam, em princípio, como destino a reciclagem mecânica. Para além disso, nessa altura a incineração não era encarada politicamente como um solução aceitável. É neste enquadramento que Brophy refere o desenvolvimento, por parte da *BP Chemicals*, de uma tecnologia de reciclagem para misturas de polímeros por craqueamento térmico. Este processo envolve a rotura térmica e vaporização dos resíduos de plástico, seguida de condensação dos hidrocarbonetos resultantes. É um processo simples e robusto. Consiste na alimentação de uma corrente de plástico adequadamente pré-aquecida a um leito fluidizado operando a uma temperatura acima dos 400ºC. O plástico funde e rompe termicamente originando hidrocarbonetos de menor peso molecular que são condensados e retirados do reactor em fase líquida. A porção gasosa da corrente de produtos, que contém hidrocarbonetos leves e alguns óxidos de carbono é comprimida, reaquecida e devolvida ao leito fluidizado.

O processo tolera bem a maior parte dos polímeros e impurezas. As poliolefinas rompem originando moléculas mais curtas com a mesma estrutura linear. O poliestireno origina principalmente o seu monómero. O PET dá uma mistura de hidrocarbonetos e óxidos de carbono e o PVC produz o HCl que é absorvido pelos óxidos alcalinos presentes no leito. Os metais contaminantes são depositados no material do leito fluidizado e serão retirados com a pequena corrente de resíduos sólidos que inclui absorventes inutilizados, finos e baixos níveis de coque.

O nível de contaminantes é uma das maiores limitações do processo. Uma mistura típica de resíduos de plástico contém muitos componentes que não estão presentes em produtos convencionais derivados do petróleo. Quer os níveis elevados de metais, quer o cloro do PVC, representam potenciais problemas para unidades de destilação a vapor ou de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). No entanto, os resultados preliminares deste trabalho de investigação são encorajadores, quanto à redução dos níveis de contaminantes para valores próximos dos requeridos por uma unidade de FCC.

Os trabalhos de Kaminsky *et. al.* [57], em 2000, apontam a pirólise de misturas de plásticos como uma solução com interesse para uma grande quantidade de resíduos de plástico recolhidos por sistemas diferentes. Este método é favorecido por possuir altas taxas de conversão em produtos de petróleo e gás com valor comercial. É aplicável a materiais compósitos, com altas cargas e a elastómeros. O processo conduz à degradação térmica das macromoléculas na ausência de ar. A vantagem da pirólise em relação à combustão está relacionada com a redução de volume dos produtos por um factor de 5 e 20, o que leva a poupanças significativas no condicionamento dos gases. Os poluentes ficam concentrados num resíduo tipo coque. A pirólise tem limitações relacionadas com a baixa condutividade térmica dos plásticos e com a grande quantidade de energia necessária para degradar os mesmos.

Segundo Kaminsky *et. al.* [57], a Universidade de Hamburgo desenvolveu a pirólise de plásticos mistos à escala laboratorial (1-3 kg/h) e à escala técnica (20-50 kg/h). Este processo foi desenvolvido para produzir essencialmente benzeno, tolueno e xileno a partir de resíduos de plástico.

Desde então outras variantes têm vindo a ser investigadas:

- ⇨ para temperaturas mais baixas são produzidas ceras e óleos alifáticos que podem ser utilizados na alimentação de unidades petroquímicas como craqueamento com vapor ou craqueamento catalítico em leito fluidizado;
- ⇨ a temperaturas entre 450 e 550 °C o poli(metilmetacrilato) e o poliestireno despolimerizam selectivamente nos seus monómeros;
- ⇨ na presença de vapor e de um agente fluidificante as poliolefinas originam grandes quantidades dos seus monómeros (eteno, propeno e buteno).

Os mesmos autores [57], descrevem os resultados da investigação levada a cabo à escala laboratorial para realizar pirólise de resíduos provenientes do sistema alemão "Duales System Deutchland GmbH" basicamente poliolefinas quase puras, sem PVC e com pequenas quantidades de poliestireno (< 5%). O trabalho teve como objectivo optimizar a produção de eteno e propeno a partir da mistura de poliolefinas, lavada e fragmentada. A produção do reactor foi de 1-2 kg/h. A fracção leve com PE, PP e PS foi separada por diferença de densidades em água e aglomerada numa extrusora de 5 mm de diâmetro. A temperatura do leito fluidizado variou entre 545 °C e 750 °C. O tempo de residência dos produtos gasosos no reactor foi de 2,3 a 3,6 s.

Os resultados demonstraram que a pirólise de poliolefinas de pós-consumo no reactor de leito fluidizado com vapor pode produzir quantidades de monómeros eteno e propeno semelhantes às de um processo de craqueamento com vapor

comercial. Dado que as matérias-primas são disponibilizadas em grandes quantidades pelo sistema de reciclagem alemão concluiu-se que é possível implantar uma unidade à escala técnica de forma rentável.

1.4.5.2 Reciclagem Mecânica

Na última década foi dada mais importância à reciclagem de misturas de plásticos, quer porque as misturas podem resultar em produtos com melhores características, quer porque a reciclagem de misturas traz vantagens em termos económicos por se evitarem algumas das fases de separação dos plásticos misturados nos resíduos sólidos urbanos.

Em 2002, Bertin e Robin [58] referem um trabalho desenvolvido com misturas de PEBD e PP. Os autores referem que estes dois polímeros estão normalmente presentes nas correntes de resíduos e não são de fácil separação de forma automática. O PEBD representa uma percentagem importante das poliolefinas presentes nos RSU, mas estes polímeros por si só são pouco interessantes porque as suas propriedades mecânicas são muito influenciadas pelo envelhecimento enquanto produto. Os resíduos de PEBD provêm normalmente de sacos, de filme de acondicionamento de paletes e são reciclados como sacos do lixo. As suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas pela adição de outros materiais. A incompatibilidade do PEBD/PP já foi referida e demonstrada em numerosos estudos. No caso de misturas ricas em PEBD consegue-se uma dispersão heterogénea de PP na matriz contínua de PEBD. Assim, o PEBD e PP são incompatíveis quando fundidos, e, a mistura física existe como uma mistura de duas fases. É a fraca resistência da ligação interfacial e a morfologia da mistura que explicam as fracas propriedades mecânicas do reciclado. Como o PEBD e o PP não são miscíveis não pode ser aplicado um modelo teórico às propriedades da mistura. A adição de compatibilizantes ou outros aditivos tais como cargas poderão melhorar o desempenho mecânico da mistura. Os autores referem um relatório da APME que realça as melhorias das propriedades mecânicas por adição de um compatibilizador ou de uma combinação de compatibilizadores, a polímeros tipicamente encontrados nos resíduos domésticos, tais como PVC, PS e PET dispersos numa matriz de poliolefinas. No entanto não existe um compatibilizador universal pelo que cada tipo de mistura requer um compatibilizador específico. Neste trabalho incorporaram-se compatibilizadores que demonstraram ter um efeito acentuado na melhoria de algumas propriedades mecânicas, o que confirmou que misturas deste tipo

(tipicamente 90% de PEBD e 10% de PP) podem ser extremamente interessantes para reciclagem.

Já em 1997 Dintcheva *et. al.* [59] reciclaram e caracterizaram resíduos de plástico resultantes de recolha selectiva de filme de embalagem.
O material consistia numa mistura de polietileno de baixa densidade e polietileno linear de baixa densidade e, após reciclagem, verificou-se que as propriedades mecânicas e reológicas dependiam das condições de operação e do equipamento. Temperaturas de operação elevadas e tempos de residência elevados favoreciam os processos de degradação e pioravam as propriedades mecânicas, em particular o alongamento à rotura, (o mesmo foi referido para a reciclagem de plástico homogéneo). Uma utilização possível deste plástico reciclado é a produção de tubos de baixa pressão, mas as propriedades são piores do que as dos tubos de polietileno virgem. Introduzindo aditivos como antioxidantes, cargas inertes e modificadores de impacto (ou agentes anti-choque), as propriedades mecânicas melhoram e aproximam-se das dos tubos de material virgem.
Algumas melhorias nas características dos polímeros reciclados podem ser obtidas usando o equipamento adequado e diferentes aditivos. Os antioxidantes podem parar ou abrandar a perda das propriedades mecânicas devidas à degradação termo-mecânica durante as fases do reprocessamento. As cargas inertes e agentes modificadores podem, por outro lado, melhorar propriedades tais como o módulo de elasticidade, alongamento à rotura ou a resistência ao impacto.
O papel destes aditivos foi já testado quer em polímeros homogéneos, quer em sistemas heterogéneos, e foram observadas melhorias nas propriedades mecânicas. É bem sabido que as propriedades de uma mistura dependem fortemente da morfologia que, por seu lado, é determinada pela reologia das duas fases e das condições de mistura. A reciclagem de uma mistura é influenciada pela temperatura, e, em particular, pelo equipamento de reciclagem. No trabalho descrito por Dintcheva *et. al.*, foi estudada a reciclagem de um resíduo polimérico proveniente de recolha selectiva de plásticos de embalagem na Alemanha. Foram usadas duas extrusoras (um parafuso e duplo fuso) e uma misturadora, com o objectivo de perceber a influência do equipamento de reprocessamento e das condições operatórias nas propriedades dos materiais reciclados. Para além disso foi também investigada a influência de aditivos, nomeadamente antioxidantes, inertes e agentes modificadores, nas propriedades mecânicas e na facilidade de processamento destes materiais. Todos os aditivos utilizados eram materiais extremamente baratos que favoreciam por isso o custo do material reciclado.

Finalmente foram também comparadas as propriedades dos melhores produtos preparados neste trabalho com a processabilidade e com as propriedades mecânicas dos tubos de polietileno virgem, uma das aplicações possíveis deste reciclado, tendo-se verificado que as mesmas estavam próximas das do produto obtido com materiais virgens.
O módulo de elasticidade e a resistência à tracção são quase independentes do equipamento que efectuou o reprocessamento, enquanto que o alongamento à rotura, da amostra preparada na misturadora, é menor do que o das amostras preparadas nas extrusoras.
A ocorrência de maior degradação termo-mecânica na misturadora, é o principal factor responsável pelas piores propriedades mecânicas desta amostra em relação às outras duas. A melhor homogeneização e melhor dispersão das impurezas não poliméricas (os instrumentos da experiência não podem usar filtros) também são responsáveis por este comportamento.
Verificou-se que os equipamentos com maiores tempos de residência levam à obtenção de produtos com piores propriedades mecânicas.
Através da adição de inertes a uma matriz polimérica é possível melhorar algumas propriedades mecânicas, piorando, no entanto, de uma maneira geral a processabilidade.

Liang [44] salienta as dificuldades para a reciclagem mecânica de misturas de plásticos porque estas contêm uma variedade grande de polímeros imiscíveis e incompatíveis. Cada polímero deve ser separado dos outros quimicamente diferentes tendo de ser caracterizado térmica, reológica e mecanicamente. Estando definidas as propriedades, podem ser introduzidos aditivos de forma a produzir determinada formulação. Dado que a proveniência dos resíduos é normalmente desconhecida devem ser tidos alguns cuidados de forma a minimizar as variações nas propriedades desejadas, originando produtos de qualidade alta e consistente. Foram descritos neste trabalho aplicações de PC e ABS reciclados provenientes da indústria de electrónica. Os resultados demonstraram que é possível utilizar estes polímeros na sua aplicação original de alto valor, misturando polímeros virgens quimicamente idênticos em cerca de 15% quando o nível de pureza é de 99%. O teor de reciclado pode ser aumentado em cerca de 50% misturando polímeros quimicamente diferentes para produzir ligas de PC/ABS, apesar de se saber que as propriedades termo-mecânicas pioram.

Ávila e Duarte [38], referem o trabalho de investigação levado a cabo sobre a reciclagem mecânica de garrafas de plástico, e em particular sobre a produção de um produto reciclado a partir de uma mistura de PET e PEAD para aplicações técnicas e comuns. Foram efectuados testes de compressão e avaliada a processabilidade da mistura. Os resultados experimentais demonstraram bons desempenhos dos produtos. Os autores realçam em especial os ganhos ambientais conseguidos com soluções deste tipo para o problema dos resíduos, como seja, por exemplo o aumento do tempo de vida útil dos aterros.

Todd [60] refere também uma unidade de produção de um compósito a partir de resíduos de plásticos mistos, a Dirk European Plastics (DEP). Esta empresa foi constituída em 1993 no Reino Unido, para processar especificamente resíduos de plásticos mistos provenientes da Alemanha. Na altura em que surgiu, a legislação Alemã não permitia a utilização destes resíduos como combustível da indústria de aço, pelo que era expectável a importação de 5 000 ton/ano. O processo consiste no seguinte:

- o plástico chega em fardos e é acumulado num alimentador;
- de seguida passa num destroçador que reduz o material a pequenos pedaços. O calor causado pela fricção é suficiente para eliminar a humidade residual (acima dos 15% em peso) da etapa seguinte de pré-secagem. Esta eficiência reduz as necessidades de energia do processo de aglomeração e consequentemente aumenta a eficiência total da unidade;
- de seguida são retirados os metais ferrosos com dois magnetes;
- com um peneiro especial o material plástico seco e quase sem metais é separado de outros elementos indesejados tais como pedras, areias e vidro;
- passa novamente numa série de magnetes e é armazenado num silo. Daqui o material passa selectivamente para os aglomeradores;
- os plásticos são novamente destroçados em três aglomeradores com um rotor de lâminas. A temperatura sobe a cerca de 140ºC. Forma-se um aglomerado granular seco e fluído que é arrefecido utilizando água;
- as várias correntes de aglomerado são misturadas para formar uma corrente contínua. São novamente extraídos os metais ferrosos ainda existentes;
- os aglomerados são transportados pneumaticamente para duas máquinas para proceder à separação por tamanhos;
- são de seguida separados os metais não ferrosos;

Os projectos iniciais da DEP eram para utilizar as misturas de resíduos para a produção de revestimentos de aterro, perfis, postes e vedações. Estes produtos não

utilizavam inertes. Quando o cenário da exportação de resíduos da Alemanha mudou, a quantidade de resíduos disponíveis diminuiu drasticamente. Desta forma a DEP concentrou-se na produção de bens a partir das quantidades disponíveis e começou a produzir compósitos utilizando inertes. Estes compósitos foram utilizados na produção, à escala de protótipo, de blocos de pavimento. A produção nesta escala demonstrou ser viável. Foram realizados ensaios ao produto tendo em vista uma aplicação não estrutural. As conclusões apontam para alguma susceptibilidade à temperatura. O comportamento é semelhante ao dos produtos betuminosos, que são capazes de suportar cargas substanciais sem rotura, mas com deformações significativas. O material é adequado para utilizações não estruturais, como sendo pavimento, guias de passeios, postes de vedação e barreiras de choque. O material apresenta também baixas porosidades e permeabilidades. É resistente ao congelamento e moderadamente resistente ao ataque de sulfato quando este se encontra em concentrações elevadas. É resistente a solventes, na gama dos veículos automóveis e não se torna frágil com a exposição à luz ultravioleta. Estes compósitos produzidos pela DEP não são recomendados para espaços interiores por causa da emissão de gases tóxicos a temperaturas moderadamente elevadas.

Em 1999, Dintcheva e La Mantia [61] referem um trabalho desenvolvido para reciclagem da "fracção leve" de resíduos de pós-consumo. Se for necessário um processo de separação por tipo de polímero, para realizar o processo de reciclagem, a forma mais simples de a fazer é por flutuação em água. Os autores descrevem a utilização deste processo para obter uma fracção leve, essencialmente composta por PP e PE, e uma fracção pesada, essencialmente composta por PVC e PET. A reciclagem da fracção leve deverá, em princípio ser mais simples dadas as semelhanças da estrutura química dos componentes. No entanto, a presença de contaminantes tais como espumas de PS (mais leves que a água) e outros polímeros ou materiais não poliméricos, podem prejudicar bastante as propriedades do material resultante. Foi estudada a reciclagem da fracção leve dos resíduos considerando também a adição de fibras de madeira (carga ambientalmente favorável). A adição desta carga, traduziu-se numa melhoria do módulo de elasticidade e num decréscimo da resistência ao impacto e do alongamento à rotura enquanto que a resistência à tracção permaneceu quase inalterada. Foram novamente reportados os problemas de degradação termo-mecânica e as melhorias introduzidas pela adição de materiais antioxidantes.

A adição de fibras de madeira provocou um aumento da rigidez e da resistência à temperatura do material reciclado, tendo o alongamento à rotura e a resistência ao impacto piorado apenas ligeiramente.
Assim, resumidamente, reprocessou-se a fracção leve de resíduos municipais obtida por separação por flutuação e composta essencialmente por PP e PE's com pequenas quantidades de alguns outros materiais poliméricos e não poliméricos. As propriedades do reciclado resultaram bastante fracas devido à presença das impurezas e à incompatibilidade das duas fases poliméricas. Pela adição de fibras de madeira, uma carga "ecológica", a rigidez e a resistência termo-mecânica melhoraram, enquanto que diminuiu o alongamento à rotura. Algumas melhorias foram também verificadas pela adição de promotores de adesão. Relativamente à reciclagem da fracção pesada (PET e PVC) foi já referido de acordo com [52] que a reciclagem da mistura era muito complicada devido aos processos de degradação causados pela formação do ácido clorídrico, às temperaturas de processamento do PET (teores de PVC tão pequenos como 100 ppm eram suficientes para tornar o processo inviável).

Em 1998, Tse [62] descreve o seu trabalho que se centrou na reciclagem de misturas dos três materiais presentes com maior abundância no mercado de embalagem, PEAD, PEBD e PP. A proporção dos materiais nas misturas foi baseada na quota de vendas de cada resina. As misturas foram produzidas com diferentes proporções de borracha de etileno/propileno e de fibra de vidro e misturadas num moinho. Foram depois colocadas num molde para compressão e foi ainda adicionado um antioxidante para proteger contra a degradação térmica. O reciclado produzido foi, portanto, uma mistura heterogénea de polímeros com um sistema multifase semi-compatível.
A mistura dos materiais virgens originou melhorias do módulo de tracção, da tracção na rotura e das propriedades em flexão, em relação aos polímeros virgens. No entanto, apresentou um decréscimo na tensão no limite de elasticidade em tracção, alongamento à rotura, resistência ao impacto e rigidez.
A adição de um antioxidante melhorou todas as propriedades, em especial as propriedades à flexão e a rigidez.
A adição de fibra de vidro melhorou o módulo de Young à tracção, a tensão no limite de elasticidade em tracção, as propriedades em flexão, a resistência ao impacto e a rigidez da mistura de polímeros.
A adição da borracha de etileno/propileno torna a mistura mais macia e flexível e portanto diminui o módulo de Young à tracção, a tensão no limite de elasticidade

em tracção, as propriedades em flexão e a rigidez da mistura de polímeros. Por outro lado, aumentou a resistência ao impacto. Aumentando a proporção de elastómero, pioram todas as propriedades mecânicas da mistura com excepção do módulo de Young à tracção e a resistência ao impacto. A resistência ao impacto pode aumentar com a proporção de elastómero, mas o módulo de Young à tracção não depende da quantidade de elastómero na mistura, nas gamas estudadas.

Métodos de reciclagem no estado sólido têm vindo também a conseguir aceitação. O conceito baseia-se em criar uma dispersão mecânica intensiva dos componentes da mistura transformando-os numa mistura estável com a morfologia desejável sem a necessidade de fusão. Cavalierie e Padella [63], em 2002, descrevem um método de co-pulverização de pó ou partículas de filme de polímeros utilizando um moinho de bolas de baixa temperatura e alta energia. Esta técnica consiste em criar efeitos mecânicos e químicos no moído durante a redução do calibre das partículas, através da adição de CO_2 líquido, melhorando a compatibilização da mistura. A transferência de energia promovida pela moagem provoca forças de impacto, compressivas e de corte, nas diferentes partículas e a combinação destes efeitos mecânicos induz a quebra das cadeias com formação de radicais livres. É a reacção de radicais livres de diferentes espécies de cadeias que torna os polímeros intrinsecamente incompatíveis numa mistura estável. Resultados de ensaios mecânicos efectuados nestas misturas demonstraram que as propriedades da mistura obtida se aproximam e em alguns casos excedem, as dos materiais virgens. Ficou demonstrado que o material resultante pode ser utilizado em aplicações estruturais não críticas. Khait e Torkelson [64, 65] apresentam também uma tecnologia inovadora de processamento de polímeros, a *Solid-State Shear Pulverization* (S^3P), capaz de efectuar misturas eficientes de componentes de diferentes viscosidades, os quais não são processáveis por um processo de extrusão convencional devido à separação de fases. No processo S^3P submetem-se os polímeros à compressão e a tensões de corte que resultam na redução destes a pó (de vários tamanhos de partículas e diversas distribuições de tamanhos). Este processo permite modificações das propriedades por compatibilização dos polímeros usualmente incompatíveis sem adição de compatibilizantes, mantendo os polímeros no estado sólido (não ocorre fusão). Os plásticos são processados abaixo dos seus pontos de fusão (no caso dos polímeros critalinos ou semi-cristalinos) ou das suas temperaturas de transição vítrea (no caso dos polímeros amorfos). Esta tecnologia apresenta um grande potencial para a transformação de misturas de resíduos tipicamente incompatíveis, após o que poderão ser processadas por processos

convencionais. As misturas submetidas a um processo deste tipo são compatibilizadas *in-situ* originando uma melhor adesão interfacial. Foi demonstrado que resíduos de PEAD e PP podem ser processados em conjunto originando um material reutilizável. Várias misturas mais complexas, também de resíduos de plásticos incompatíveis (poliolefinas, PS, PET e até PVC) foram convertidos em pó homogéneo, de cor uniforme, o qual é processável por injecção ou extrusão.
O processo S^3P é de baixo consumo energético, não poluente e possibilita a reciclagem de resíduos de plástico mono e multicomponente. Os resultados relatados pelos autores demonstram que as propriedades físico-mecânicas dos polímeros obtidos a partir deste processo são muitas vezes melhores (e nunca piores) do que as dos polímeros processados apenas por técnicas convencionais.

Uma solução também interessante para resolver o problema dos resíduos de plásticos mistos é a produção de materiais compósitos, não só de plástico, mas também com incorporação de outros materiais. Os materiais compósitos são uma alternativa amplamente explorada para criar materiais completamente novos através da combinação de matérias-primas distintas. O objectivo é combinar dois ou mais materiais para que se verifiquem efeitos sinérgicos que resultem num material melhorado relativamente aos componentes individuais.

Em 1998, Carvalho *et. al.* [66] descrevem a produção de um protótipo de plástico e vidro, a que deram o nome de "Glastic". Este compósito utiliza 8 tipos de polímero grosseiro e três proporções diferentes de grânulos de vidro com o mesmo tipo de distribuição de tamanhos. O sucesso de uma mistura deste tipo reside na capacidade de ligar fisicamente as várias superfícies. Isto por sua vez é muito dependente da natureza da interface mineral/polímero, dos tamanhos e distribuição dos tamanhos das partículas, assim como da forma destas. Desta maneira, pode dizer-se que a interface mineral/polímero, a distribuição dos tamanhos e a forma das partículas são importantes na obtenção de produtos deste tipo, pois determinam as densidades iniciais de compactação (muitas vezes designadas como densidades "verdes"), a configuração da compactação e as porosidades. Isto por sua vez, irá determinar a consolidação e integridade do produto. Neste estudo o equipamento utilizado foi um molde simples, de forma a evitar problemas na definição das condições de injecção. Os protótipos foram produzidos na forma de tijolos de argila comerciais, os quais foram usados como referência. Os blocos foram produzidos a partir de misturas aquecidas a 235ºC durante 0,3 h, de forma a conferir uma consistência pastosa. O pré-aquecimento é acompanhado por mistura

dos componentes num tambor rotativo. Deste tambor, a mistura pré-aquecida é alimentada ao molde e comprimida rapidamente em três fases, a três pressões diferentes. Depois do ciclo de prensagem o bloco é arrefecido. Os blocos do compósito "glastic" foram cortados em secções rectas de 7,6 cm e testados à compressão. Para efeitos de comparação foram também testados provetes de blocos de argila e de cimento com as mesmas dimensões. Os resultados dos ensaios foram satisfatórios, apesar de se ter concluído que os blocos deste compósito não podem ser utilizados para fins estruturais, ou para aplicações de interior. No entanto, foi demonstrado que com uma tecnologia simples é possível reciclar misturas de plásticos sem passar pela fase de separação. Neste processo, o maior custo está relacionado com a fase de destroçamento dos resíduos, de qualquer forma bastante inferior ao do investimento necessário para montar uma unidade com tecnologia mais complicada. Uma das estratégias usadas para a determinação das granulometrias e distribuições granulométricas adequadas ao processo foi a de considerar a capacidade realmente necessária para obter as matérias-primas e misturas adequadas a partir da corrente real de resíduos. Concluiu-se que pequenos tamanhos requerem mais energia e controlo de processo e que a utilização de grandes intervalos granulométricos são também adequados para preencher os interstícios. Verificou-se também que o desempenho dos blocos era melhor quando o tamanho das partículas era parecido, tendo em conta a máxima capacidade de ligação e integridade dos blocos à temperatura máxima de operação (235ºC).

A produção de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras e/ou partículas ligno-celulósicas tem vindo a ganhar importância devido às vantagens reconhecidas relativamente às cargas tradicionais, nomeadamente, baixo preço, natureza não abrasiva, manuseamento seguro, bons níveis de carga, baixo consumo energético, biodegradabilidade, grande variedade de fibras, reciclabilidade e melhoria da economia do sector rural/agricultura [67, 68].

Clemons [69], em 2002, refere a produção de um compósito de madeira-plástico nos EUA. Segundo o autor estes compósitos referem-se a misturas que contenham madeira em qualquer forma e termoendurecíveis ou termoplásticos. Refere que o aparecimento de compósitos de madeira e termoendurecíveis datam já do início do século XX. A indústria de plástico usa tradicionalmente como cargas inertes o talco, o carbonato de cálcio, a mica, o vidro ou as fibras de carbono para modificar o desempenho do plástico. No entanto, é um pouco relutante à utilização de fibras de madeira ou outras fibras naturais, principalmente por causa da baixa densidade

destas fibras. Este é, aliás, um dos principais problemas da utilização deste tipo de fibra na produção de compósitos. Outro problema é o da temperatura de operação. As temperaturas de fusão dos plásticos, mesmo as mais baixas, são normalmente mais altas do que as permitidas para que não ocorra degradação térmica das fibras de madeira. Devido à baixa estabilidade térmica da madeira, apenas se podem utilizar termoplásticos que fundam ou possam ser processados a temperaturas inferiores a 200ºC. São conhecidas várias aplicações de compósitos de PE-madeira em construção de exterior. Compósitos de PP-madeira são normalmente utilizados na indústria automóvel.

Também segundo Leitão [70], a combinação de fibras naturais (em especial as de origem vegetal) e polímeros tem vindo a ser explorada pois apresentam maior diversidade e menor custo relativamente a outro tipo de cargas. Refere ainda que as partículas ou fibras de madeira (fibras ligno-celulósicas) apresentam alguns inconvenientes que se prendem, tal como foi referido por Clemons, com a necessidade de limitar a temperatura de processamento a cerca de 200ºC para evitar a degradação prematura das fibras. Tendo em conta este facto, as poliolefinas seriam, de acordo com a autora, uma boa matriz receptora destas cargas vegetais. O único problema reside na questão da polaridade. As poliolefinas têm um carácter apolar o que as torna pouco compatíveis com as fibras ligno-celulósicas de carácter polar. Esta diferença de polaridades faz com que a adesão entre o polímero e a fibra seja pobre, quase nula, sendo portanto necessário encontrar compatibilizantes para estes materiais. Estas dificuldades de processamento são também referidas por Balasuriya *et al.* [71] e por Colom *et al.* [68] que também efectuaram estudos com compósitos semelhantes.

Clemons [69] refere ainda que, compósitos deste tipo não contêm apenas madeira e plástico, mas também pequenas quantidades de outros materiais que afectam o processamento e o desempenho, tais como estabilizadores, pigmentos, lubrificantes, fungicidas e agentes de expansão.

Ao adicionar madeira ao plástico sem carga pode aumentar-se a rigidez e torná-lo mais frágil. Muitos dos compósitos de madeira-plástico são menos rígidos que a madeira maciça. Adicionando fibras em vez de serrim, melhoram as propriedades mecânicas, mas surgem problemas de processamento devido à baixa densidade. Tanto Clemons [69], como Leitão [70], referem que as fibras apresentam elevada absorção de água. Clemons [69], no entanto, afirma que estes compósitos absorvem menos humidade do que a madeira maciça, têm melhor resistência aos fungos e maior estabilidade dimensional quando em presença de humidade. Os plásticos normalmente absorvem pouca ou nenhuma humidade e são bastante

I.E. PORTO

resistentes ao ataque de fungos. Têm boa estabilidade dimensional na presença de água. No entanto, a maior parte dos plásticos expande quando aquecidos e a presença de madeira faz diminuir a expansão térmica.

Finalmente, segundo Balasuriya *et al.* [71], o método de processamento e o escoamento da matriz fundida desempenham papéis importantes na relação estrutura/propriedades dos compósitos de polietileno com partículas de madeira, tendo também demonstrado a necessidade de adicionar modificadores de superfície para melhorar a adesão dos componentes.

1.5 OBJECTIVOS DESTE TRABALHO

De acordo com os dados apresentados o potencial de retoma e reciclagem de plástico é muito maior do que o que actualmente acontece.

Por isso, este trabalho teve como objectivo geral avaliar algumas possibilidades de reciclagem mecânica de misturas de plásticos, tendo em vista a eventual utilização à escala real da técnica desenvolvida, contribuindo assim para a melhoria do potencial de reciclagem. Procurou obter-se um conhecimento mais profundo do desempenho mecânico dos reciclados produzidos, efectuando uma análise do tipo exploratório, tendo sido cumpridos os objectivos específicos que a seguir se descrevem:

I. Estabelecimento de uma metodologia experimental de aplicação na reciclagem de misturas de plásticos, baseada no método de Taguchi para o planeamento de experiências. Com a metodologia estabelecida pretende-se minimizar o esforço experimental e facilitar o processo de optimização dos resultados;
II. Obtenção das condições apropriadas à reciclagem de plásticos mistos com base na maximização da resistência à compressão dos provetes recicladas produzidos. Fizeram-se variar as condições operatórias julgadas influentes em cada caso, nomeadamente a composição das misturas, a temperatura de operação, o tempo de residência em estufa, a pressão aplicada na moldação e as granulometrias dos diversos materiais;
III. Validação da metodologia através da produção de um ladrilho para utilização em pavimento (produzido em tamanho real), com equipamento simples e robusto, para verificação da capacidade de enformação num processo de moldação por compressão.

CAPÍTULO 2

A ABORDAGEM EXPERIMENTAL

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A abordagem experimental realizada perspectivou a determinação das condições apropriadas à reciclagem mecânica de misturas de plásticos normalmente existentes nos RSU.

Dado não haver um conhecimento muito preciso da caracterização em termos qualitativos e quantitativos dos plásticos de embalagem presentes nos RSU (a última caracterização em termos de resíduos de embalagem de plásticos de que se dispõe, data de 2000 [19, 20]), partiu-se do que se supõe ser a distribuição no mercado de embalagem dos vários tipos de plástico. Os materiais seleccionados foram também os que se supõe serem os mais representativos das realidades dos RSU. Com base nestas informações foram considerados neste estudo o PET, o PEAD, o PEBD, o PP, o PS e o PVC.

Para minimizar o esforço experimental e simultaneamente identificar possíveis interacções entre as diversas variáveis que irão ser alvo de análise neste estudo, desenvolveu-se uma metodologia experimental com base no método de planeamento de Taguchi.

A estratégia deste trabalho foi a de testar misturas com vista à eliminação do custo da separação dos diversos plásticos da corrente de resíduos, produzindo um produto por moldação por compressão, sem grandes exigências do ponto de vista do desempenho mecânico. Esta abordagem serve para aplicações que não requeiram grande resistência à tracção. Aplicações deste tipo na construção serão o caso de pavimentos de exterior (que apresentam este tipo de requisitos). Nas experiências realizadas foram utilizados moldes simples e robustos para evitar danos em equipamento complexo devidos à provável incompatibilidade dos materiais utilizados e à possível contaminação com outros materiais eventualmente presentes na mistura. A verificar-se a exequibilidade de um processo simples do tipo do utilizado na estratégia definida, a aplicação em grande escala do mesmo irá conter poupanças ao nível do investimento inicial.

Não foi efectuada nenhuma análise mais profunda com o objectivo de revelar as transformações eventualmente resultantes da mistura dos polímeros. A optimização centrou-se apenas na maximização da resistência à compressão.

2.2 METODOLOGIA

A metodologia adoptada no presente estudo foi do tipo exploratório e está esquematizada na Figura 2.1.

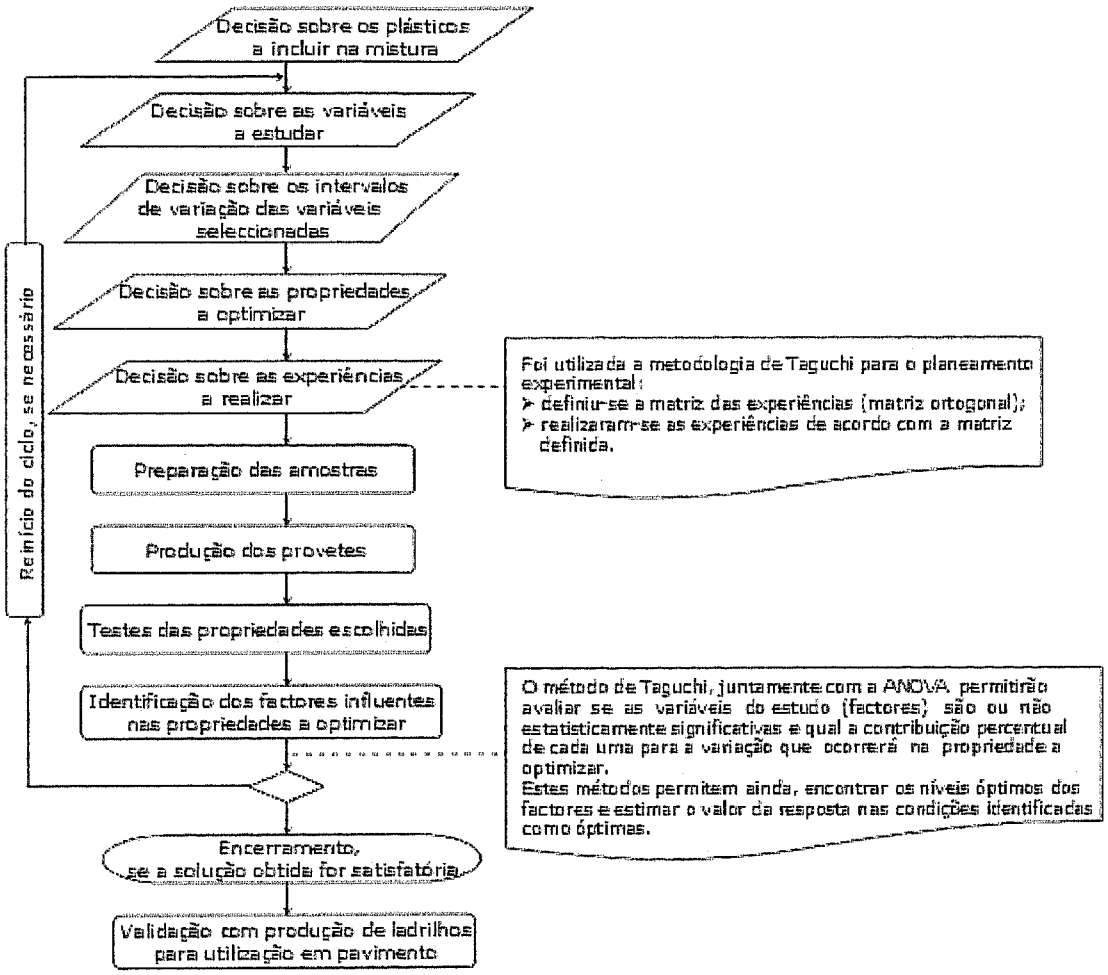


Figura 2.1 – Fluxograma representativo da metodologia usada no estudo

Concretizando, de forma resumida, cada uma das etapas apresentadas:

⇨ Decisão sobre os plásticos a incluir no estudo

Os plásticos objecto deste estudo (PEBD, PEAD, PP, PS, PET e PVC) foram os escolhidos por haver indicações nas caracterizações de RSU que estes seriam os mais representativos (quer em termos de consumo de polímeros virgens, quer nos resíduos). Nas primeiras séries de experiências realizadas neste estudo foram utilizados materiais virgens, com o intuito de se avaliarem os resultados na ausência de possíveis influências de contaminantes. Só em ciclos posteriores

BIBLIOTECA F.E. PORTO

se seguiram as experiências com resíduos de embalagem limpos, com condições já identificadas como sendo as preferenciais nas séries anteriores.
Esta metodologia pode, no entanto, ser aplicada a situações em que os materiais escolhidos sejam outros, e não obriga a que as primeiras fases sejam realizadas com polímeros virgens.

⇨ Decisão das variáveis do estudo (factores)

Para a decisão das variáveis do estudo será conveniente ter noção de qual será a operação de processamento de plástico que vai ser usada. Definido que esteja o tipo de processamento, será mais fácil identificar as variáveis que normalmente influenciam o processo, e, que, portanto, fará sentido avaliar. Outros parâmetros eventualmente importantes a investigar serão os relacionados com os materiais a incluir na mistura, tendo, em qualquer dos casos, em vista a(s) propriedade(s) que se pretende(m) optimizar. Tais considerações deverão ser tidas pelo menos no primeiro ciclo de experiências. Os resultados obtidos após análise dos dados irão ditar mais tarde a manutenção das variáveis escolhidas no estudo ou a sua substituição por outras que se venham a julgar relevantes.

⇨ Decisão sobre os intervalos de variação das variáveis seleccionadas

Havendo já indicação sobre as gamas a usar para as variáveis seleccionadas, dever-se-ão usar essas referências no primeiro ciclo de experiências. Caso contrário, devem usar-se gamas largas para se perceber qual a tendência de variação para obter a optimização desejada. As gamas a utilizar nos ciclos seguintes decorrem directamente dos resultados obtidos no ciclo precedente. Dependem, quer da influência dos factores ser ou não significativa, quer dos valores encontrados como óptimos na fase anterior, permitindo refinar os resultados, através de uma definição mais precisa da melhor região experimental (eventualmente a região experimental óptima).

⇨ Decisão sobre as propriedades a optimizar

A(s) propriedade(s) a optimizar depende(m) fundamentalmente do produto que se pretende obter com o processo e do tipo de desempenho esperado para este. No presente estudo, tendo em conta as incompatibilidades dos plásticos a incluir na mistura, não é esperado que o produto reciclado tenha excelentes desempenhos em termos de resistência à tracção. Por este motivo, foi escolhida uma aplicação pouco exigente a este nível (aplicação em pavimento) e decidiu-se optimizar a resistência à compressão. Julga-se ser esta a propriedade mais

adequada para avaliar o desempenho mecânico do produto para a futura utilização em pavimento.

⇨ Decisão sobre as experiências a realizar

Um dos objectivos do planeamento experimental é determinar, com o mínimo de esforço, os efeitos de cada factor na gama dos valores ensaiados. As experiências deverão ser conduzidas de forma a reunir a informação necessária para decidir quantos e quais os factores que são significativos, e se o modelo escolhido é adequado, ou, se pelo contrário, é necessário considerar um modelo mais complexo. Se o número de factores e níveis a considerar é elevado, o plano factorial completo irá traduzir-se num número elevado de experiências. Optou-se pelo planeamento segundo o método de Taguchi, cujo plano experimental corresponde a uma matriz ortogonal, com um critério de decisão baseado na maximização da razão sinal/ruído. Decidiu-se por este método por ser de aplicação simples e ter a vantagem de tornar o processo insensível a factores não controláveis uma vez que o critério de decisão tem por base, não a propriedade a optimizar no estudo, mas sim a razão sinal/ruído. O princípio básico deste planeamento consiste em variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, chamadas factores, em cada experiência de uma forma programada e racional [72]. Desta forma (com um desenho robusto de experiências) é, portanto, possível melhorar a qualidade do produto minimizando os efeitos da variação, sem eliminar as causas (são eliminados os efeitos das causas, em vez das causas dos efeitos) [73, 74].

Segundo Unal [75] uma metodologia de investigação deste tipo, baseada no método de Taguchi, assenta nos seguintes passos:

1. Identificar as características a observar e a função a optimizar;
2. Identificar os factores do estudo e os seus níveis;
3. Definir a matriz das experiências e definir o procedimento de análise dos dados;
4. Realizar a matriz de experiências;
5. Analisar os dados de forma a encontrar os níveis óptimos dos parâmetros;
6. Realizar ensaio de confirmação.

Os primeiros três passos são usados para o planeamento das experiências. No quarto passo são realizadas as experiências de acordo com o planeado. Por último os resultados experimentais são analisados para determinar os níveis óptimos e são realizadas experiências de confirmação para verificar os

resultados obtidos. É, no entanto, o terceiro ponto que traduz a decisão sobre as experiências a realizar e as condições operatórias em que estas irão decorrer.

⇨ Preparação das amostras

A preparação das amostras irá depender fundamentalmente do tipo de materiais e mistura que se quiser estudar. No presente estudo as amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito nos pontos 2.5.

⇨ Produção dos provetes

Tendo em conta o planeamento experimental efectuado, com base no método de Taguchi, a produção dos provetes traduz a realização da matriz de experiências definida.

⇨ Testes das propriedades escolhidas

Os testes a efectuar irão também depender do produto que se pretender obter e do tipo de aplicação desejado. No caso particular deste trabalho, como já foi referido, definiu-se que seria observada a resistência à compressão dos provetes produzidos, a qual se pretende maximizar. Os testes de compressão foram realizados de acordo com o descrito no ponto 2.5.3. Não foi efectuada nenhuma análise mais profunda com o objectivo de revelar as transformações eventualmente resultantes da mistura. Todo o esforço de optimização se centrou na maximização da resistência à compressão.

⇨ Identificação dos factores influentes nas propriedades a optimizar

Os dados foram analisados tendo em conta os métodos estatísticos expostos no ponto 2.6, de forma a identificar os factores influentes, bem como os níveis óptimos dos mesmos para maximizar a propriedade escolhida. Neste sentido, e quando foi possível tratar os dados através do índice S/R escolheu-se a relação S/R_{MeM} (para maximizar). Foi calculado o valor óptimo da resposta (valor estimado, nas condições identificadas como óptimas) e foi também realizado o ensaio de confirmação, ambos com vista a verificar a optimização conseguida. Para o tratamento estatístico dos dados foi utilizada a aplicação informática *JMP, The Statistical Discovery Software*, versão 5 [76]. No anexo F é apresentado um breve resumo do tipo de resultados desta aplicação, em especial dos que foram utilizados no tratamento dos dados e a sua relação com os métodos estatísticos expostos. No anexo H são apresentados os relatórios extraídos da aplicação *JMP* e que foram usados neste trabalho.

⇨ Reinício do ciclo

Se necessário, foram preparadas novas amostras e provetes, de acordo com as conclusões obtidas em cada série experimental com o objectivo de refinar os resultados;

ou;

⇨ Seu encerramento

Quando a solução obtida foi considerada satisfatória encerrou-se o ciclo. Foi a partir desta solução (óptimo da última série experimental com provetes cilíndricos) que se validaram as condições identificadas como óptimas através da produção de amostras em tamanho real. Neste caso foram produzidas amostras nas condições identificadas como sendo as melhores, no tamanho real da aplicação pretendida para pavimento (ladrilhos 15x15 cm^2).

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

2.3.1 MATERIAIS VIRGENS

Os materiais utilizados foram os apresentados na Tabela 2.1 e na Figura 2.4.

Tabela 2.1 – Polímeros virgens utilizados nas experiências

Plástico	Origem	Referência	Aplicações recomendadas	Processo de fabrico recomendado
PEAD[1]	Borealis	Grau BS2581P	Garrafas e outros recipientes de utilização doméstica e industrial até 10 litros	Moldação-sopro
PEBD[1]	Borealis	Grau FA7234	Filme de embalagem	Extrusão
PP[1]	Borealis	grau RE420MO	Embalagens de utilização doméstica	Injecção
PET	Selenis			Extrusão
PS[1]	Poliversal	Edistir R 850E	Recipientes de utilização doméstica	Termoformação
PVC	Poliversal			

2.3.2 RESÍDUOS LIMPOS

Na Tabela 2.2 apresenta-se uma breve descrição dos resíduos limpos que foram utilizados nas experiências deste estudo Figuras 2.5 e 2.6.

Tabela 2.2 – Resíduos limpos utilizados nas experiências

Plástico	Tipo de resíduo
PEAD	Resíduos de embalagem tais como garrafas de iogurte, sacos de plástico do tipo dos fornecidos nos hipermercados
PEBD	Resíduos de sacas de polietileno de baixa densidade
PP	Resíduos de garrafas de vinagre, embalagens de gelados, embalagens de lentes de contacto e copos descartáveis
PET	Resíduos de garrafas de água, de refrigerantes e de óleo alimentar
PS	Resíduos de embalagens de iogurte
PVC	Resíduos de corte de tubos de PVC fornecidos pela empresa Uponor

[1] Ver ficha técnica do material no ANEXO A

2.4 EQUIPAMENTO E MATERIAIS UTILIZADOS

Foram usados os seguintes equipamentos:

- Moínho Retch SM 2000 (Figura 2.3),
- Vibrador Retch;
- Peneiros Retch;
- Molde cilíndrico (Figura 2.2), punção e base;
- Molde quadrangular, punção e base (Figura 2.3);
- Lubrificante/Desmoldante;
- Estufa eléctrica;
- Prensa ENERPAC (Figura 2.3);
- Termopar K;
- Leitor de temperaturas;
- Luvas;
- Balança;
- Máquina fotográfica digital;
- Máquina de Ensaios de compressão.

Devido à provável incompatibilidade das misturas dos plásticos utilizados e ao risco de contaminação com outros materiais que pudessem causar estragos em equipamento complexo, foram usados moldes simples e robustos. As figuras seguintes ilustram os moldes referidos, bem como outras peças de equipamento aqui listado.

Figura 2.2 – Molde Cilíndrico

Figura 2.3 – À esquerda, prensa com molde quadrangular, à direita, moinho Retch.

2.5 PROCEDIMENTO PARA A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ENSAIOS MECÂNICOS

2.5.1 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas a utilizar, polímeros virgens ou resíduos limpos, dependendo da série de experiências, foram trituradas no moinho Retch SM 2000 utilizando as grelhas de 10,0 mm ou de 4,0 mm. Nas duas primeiras séries de experiências, os materiais foram separados por fracções granulométricas utilizando os peneiros e o vibrador Retch. Nas séries de experiências seguintes, os materiais foram caracterizados granulometricamente (utilizando o mesmo equipamento) e utilizados tal qual.

Na Figura 2.4 são apresentados os polímeros virgens com redução do calibre e sem separação por classes de tamanho.

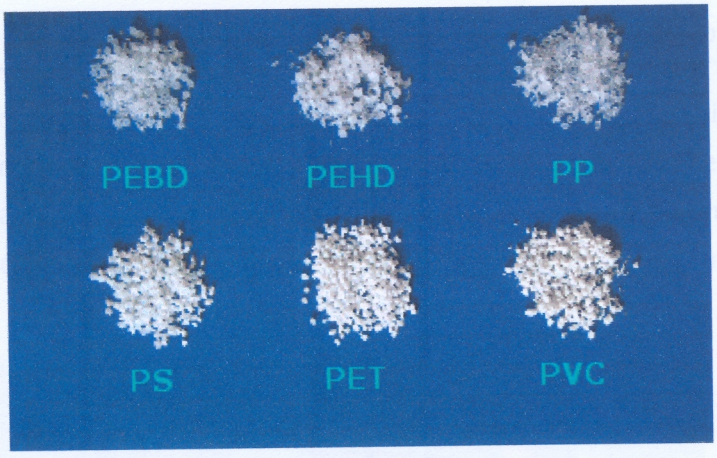


Figura 2.4 – Granulados virgens utilizados, após redução de calibre com a grelha de 4,0 mm

Na Figura 2.5 é apresentado o resíduo mais grosseiro e na Figura 2.6 o resíduo mais fino, ambos sem separação por classes de tamanho. Os resíduos apresentados sofreram já uma operação de lavagem e trituração.

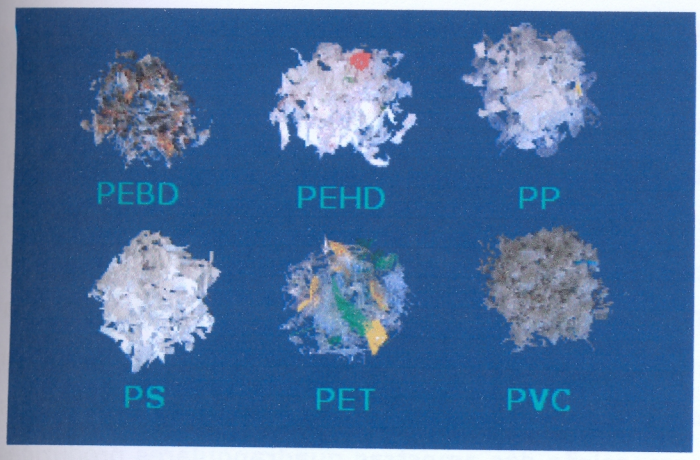


Figura 2.5 – Resíduos utilizados (mais grosseiros), após redução de calibre com a grelha de 10,0 mm

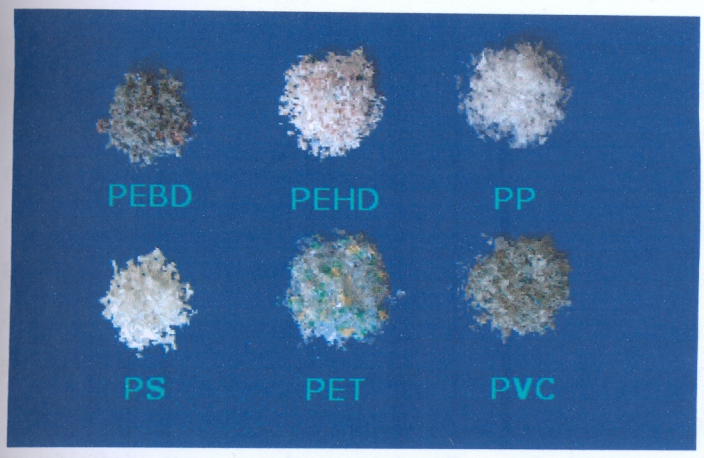


Figura 2.6 – Resíduos utilizados (mais finos), após redução de calibre com a grelha de 4,0 mm

2.5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PROVETES

Para a preparação das amostras foram efectuadas as seguintes etapas:

1. pesagem dos diferentes componentes plásticos a incluir na mistura (já preparados de acordo com o ponto anterior). As quantidades utilizadas para a preparação das amostras foram de 50 g para o molde cilíndrico e de 200 ou 400 g para o molde quadrangular. As proporções de cada material nas diversas misturas a fundir no molde cilíndrico, tendo em conta a composição definida na matriz de Taguchi, são apresentadas no planeamento de cada série de experiências. A produção das amostras quadrangulares, só foi realizada após terem sido identificadas as proporções óptimas com as amostras cilíndricas (a composição das amostras quadrangulares produzidas foi sempre a óptima);
2. os materiais foram seguidamente misturados por forma a que a mistura obtida fosse o mais homogénea possível;
3. a mistura é colocada no molde, previamente lubrificado com um desmoldante de silicone e fundida na estufa à temperatura de operação e tempo de residência definidos no planeamento experimental. Também as condições de operação para produzir as amostras quadrangulares foram as óptimas obtidas nas amostras cilíndricas (óptimos para a temperatura de operação e para o tempo de residência em estufa);
4. segue-se a fase de prensagem, (pressão de acordo com o definido no planeamento experimental). No que diz respeito à pressão a aplicar na moldação das amostras quadrangulares usou-se mais uma vez o valor óptimo identificado para as amostras cilíndricas. Houve, no entanto, necessidade de proceder a alguns ajustes, tendo em consideração que se verificam diferenças significativas nas áreas da secção recta dos dois moldes[1];

---

[1] $P_{\text{molde quadrangular}} = P_{\text{molde cilíndrico}} \times \frac{S_{\text{molde quadrangular}}}{S_{\text{molde cilíndrico}}}$, em que,

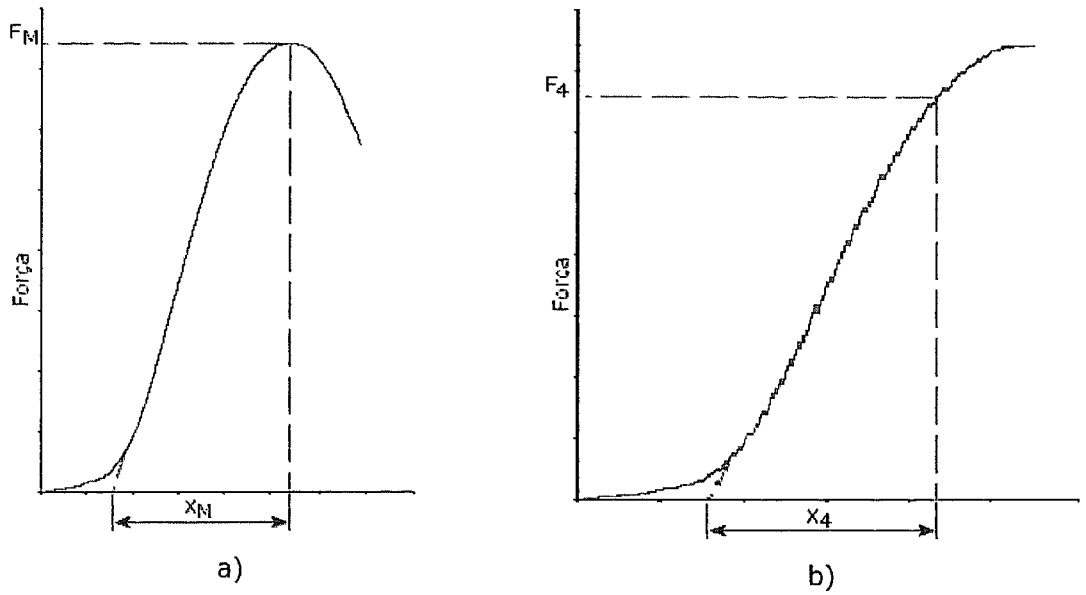
$P_{\text{molde quadrangular}}$ pressão hidráulica a aplicar quando se utiliza o molde quadrangular;
$P_{\text{molde cilíndrico}}$ pressão hidráulica a aplicar quando se utiliza o molde cilíndrico;
$S_{\text{molde quadrangular}}$ área da secção recta do molde quadrangular;
$S_{\text{molde cilíndrico}}$ área da secção recta do molde cilíndrico.

2.5.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Depois de obtidos os provetes de ensaio (amostras cilíndricas), foram realizados os ensaios mecânicos de compressão.

Para a obtenção dos valores de resistência à compressão foi usada a Norma Portuguesa NP 2123: 1983 [77]. O processo consiste na compressão axial do provete, a velocidade constante e registo, se possível, da tensão máxima suportada. Não sendo possível obter a tensão máxima em todos os provetes, por se atingir o limite da célula de carga, não se efectua o cálculo da resistência à compressão, tal como esta é definida neste documento normativo. Em vez disso, calcula-se a tensão de compressão a 4% de extensão, da forma que a seguir se descreve:

- determina-se o "ponto de deformação zero" extrapolando para a ordenada zero (força zero), a parte linear de maior declive da curva força/deformação (Figura 2.7a));
- determina-se a força (F_4) para 4% de extensão a partir do ponto de deformação zero;



F_M Força máxima, expressa em N;

x_M Deslocamento para a força máxima, expresso em mm;

F_4 Força para a extensão de 4%, expressa em N;

X_4 Deslocamento para a extensão de 4%, expresso em mm.

Figura 2.7 – Determinação do "ponto de deformação zero" (a) e da força correspondente a uma extensão de 4% (b) [77]

⇨ calcula-se a tensão de compressão a 4% de extensão, com base na equação seguinte:

$$\sigma_4 = 10^3 \frac{F_4}{S_0} \qquad (2.1)$$

em que:

σ_4 [kPa]	tensão de compressão a 4% de extensão;
F_4 [N]	força correspondente à extensão de 4%;
S_0 [mm^2]	área inicial da secção recta da provete.

Não foram realizados ensaios mecânicos às amostras quadrangulares, dadas as pequenas quantidades de produto obtidas (que não permitiam realizar uma bateria de ensaios de forma a efectuar a caracterização do produto). Não obstante, enquadrou-se o produto (revestimento de piso) no acervo normativo apropriado, no que diz respeito aos ensaios necessários para a caracterização do mesmo para as condições de serviço. Este enquadramento é apresentado sucintamente no anexo I [78, 79].

2.6 MÉTODOS ESTATÍSTICOS UTILIZADOS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.6.1 O MÉTODO DE TAGUCHI

Nesta abordagem experimental usou-se sempre que possível, o planeamento de experiências segundo matrizes ortogonais de Taguchi. O método de Taguchi depende fortemente de técnicas estatísticas, especialmente de experiências planeadas estatisticamente [80]. Uma matriz ou arranjo ortogonal, é uma matriz factorial fraccionária que assegura a comparação equivalente e regular dos níveis de qualquer factor. Todas as colunas, ou no caso do planeamento experimental, todos os factores, podem ser avaliados de forma independente [81]. Um dos objectivos do planeamento experimental é determinar, com o mínimo de esforço, os efeitos de cada factor na gama dos valores ensaiados [72]. As experiências deverão ser conduzidas de forma a reunir a informação necessária para decidir quantos e quais os factores que são significativos e se o modelo escolhido é adequado, ou se pelo contrário, é necessário considerar um modelo mais complexo. Se o número de factores e níveis a considerar é elevado o plano factorial completo irá traduzir-se num número elevado de experiências.

Taguchi desenvolveu um tipo de matriz especial que constitui uma fracção do plano factorial completo (no qual só uma parte das condições é ensaiada a fim de identificar de modo eficiente os factores importantes). Dos arranjos desenvolvidos por Taguchi podem referir-se alguns como sendo os mais típicos, nomeadamente:

- Arranjos com dois níveis: L4, L8, L12 e L16;
- Arranjos com três níveis: L9, L18 e L27.

O número na designação do arranjo corresponde ao número de ensaios contido no mesmo (por exemplo, um arranjo L4 contém 4 ensaios). Pode ainda ser usada outra notação para designar estas matrizes; de forma genérica podem ser representadas por **La (b^c)**, em que, **a** representa o número de ensaios, **b** o número de níveis para cada factor e **c** o número de colunas. No anexo B apresentam-se esquematicamente os arranjos referidos. A selecção do arranjo ortogonal irá depender do número de factores e/ou interacções com interesse e do número de níveis para os factores com interesse, os quais determinarão o número de graus de liberdade totais (número de medições independentes disponíveis para estimar partes de informação) exigidos para as experiências [81]. No método de Taguchi é também possível tornar o processo insensível aos efeitos dos factores de ruído (normalmente factores ambientais, não controláveis).

Na análise dos resultados segundo o método de Taguchi procura-se identificar os factores que contribuem para a redução da variação na resposta. A variação pode ser analisada vendo os efeitos na resposta média ou na dispersão. Para medir os efeitos na variação, Taguchi desenvolveu uma transformação dos dados, designada por relação Sinal/Ruído (S/R), que representa a medição da variação existente. As relações S/R são funções logarítmicas que combinam diversas repetições, pelo que se exige, no mínimo, dois valores observados [81]. De entre todos os factores estudados apenas alguns apresentarão influência significativa na variação das respostas. Em função dos resultados obtidos será mais fácil escolher os novos pontos experimentais para esclarecer alguns aspectos do estudo.

Podem considerar-se três tipos de relações sinal/ruído nas metodologias de Taguchi:

- menor é melhor (m*eM*) – para minimizar;
- nominal é melhor (NeM) – para fazer a resposta aproximar-se de um determinado valor especificado;
- maior é melhor (MeM) – para maximizar.

A selecção do S/R apropriado depende das propriedades físicas do problema, do objectivo do trabalho experimental, entre outros.
Apresenta-se de seguida a fórmula de cálculo dos diversos índices S/R.

$$S/R_{meM} = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i^2\right) \tag{2.2}$$

$$S/R_{NeM} = -10 \log\left(\frac{\bar{y}^2}{s^2}\right) \tag{2.3}$$

$$S/R_{MeM} = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{y_i^2}\right) \tag{2.4}$$

onde,

S/R_{meM} representa a relação Sinal/Ruído *menor é melhor*;

S/R_{NeM} representa a relação Sinal/Ruído *nominal é melhor*;

S/R_{MeM} representa a relação Sinal/Ruído *maior é melhor*;

y_i representa os valores individuais da resposta (resultados experimentais);

n representa o nº de repetições num ensaio;

s^2 representa a variância do erro.

No presente trabalho, dado que se pretendia maximizar a resistência à compressão foi escolhida a relação sinal/ruído maior é melhor.

Segundo Roy [82], o método tradicional de calcular os efeitos médios dos factores e determinar desta forma os níveis desejáveis destes, centra-se apenas na análise das médias simples dos resultados. Apesar do cálculo das médias ser mais simples não tem em consideração a variabilidade em torno da média, no grupo. É portanto recomendável a utilização do índice S/R para a análise dos resultados experimentais. A transformação numa escala logarítmica tem a vantagem de fazer com que os resultados apresentem um comportamento mais linear o que é vantajoso para efeitos de interpolações e extrapolações. As vantagens e desvantagens da utilização do índice S/R podem resumir-se nas seguintes:

- utilização de uma única medida que inclui os efeitos na média e no desvio padrão com igual prioridade;
- os resultados apresentam um comportamento mais linear se forem expressos em termos de S/R. O cálculo da estimativa da resposta nas condições óptimas é efectuado com base no pressuposto de comportamento linear;
- a única desvantagem deste índice é a da leitura dos números obtidos poder não ser tão objectiva e alguns resultados necessitarem de ser novamente transformados para efeitos de interpretação.

2.6.1.1 Análise de variância (ANOVA)

Taguchi utiliza a análise de variância (ANOVA) para tratar os resultados obtidos após a execução do plano de experiências.
A análise de variância é uma técnica utilizada para estimar a contribuição, expressa como uma percentagem, que cada um dos parâmetros controlados tem na resposta global medida. Desta forma pode obter-se informação sobre quão significativo é o efeito de cada parâmetro controlado ou interacção na função objectivo [83].
A ANOVA é uma ferramenta estatística independente que pode ser usada para avaliar quantitativamente a importância dos parâmetros de controlo, calculando as contribuições das mudanças nos factores de controlo em variações percentuais na variável de resposta. O método estatístico de análise de variância permite verificar quais os parâmetros do estudo que são estatisticamente significativos. Taguchi sugere também outro método que envolve o tratamento gráfico dos efeitos identificando visualmente os que parecem ser significativos [75].

Apresentam-se de seguida os cálculos necessários para realizar a ANOVA [80-82].

A média global a partir da qual são calculadas todas as variações é obtida por:

$$\overline{T} = \frac{T}{N} \tag{2.5}$$

$$T = \sum_{i=1}^{N} y_i \tag{2.6}$$

em que:

T somatório de todas as observações;

$\overline{T}$ média de todas as observações ou média global;

y_i observação (resultado);

N número total de observações.

O somatório total dos quadrados das diferenças em relação à média (SS_T) é dado por:

$$SS_T = \sum_{i=1}^{N} \left(y_i - \overline{T}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(y_i^2\right) - \frac{T^2}{N} \tag{2.7}$$

S/R_{meM} representa a relação Sinal/Ruído *menor é melhor*;

S/R_{NeM} representa a relação Sinal/Ruído *nominal é melhor*;

S/R_{MeM} representa a relação Sinal/Ruído *maior é melhor*;

y_i representa os valores individuais da resposta (resultados experimentais);

n representa o nº de repetições num ensaio;

s^2 representa a variância do erro.

No presente trabalho, dado que se pretendia maximizar a resistência à compressão foi escolhida a relação sinal/ruído maior é melhor.

Segundo Roy [82], o método tradicional de calcular os efeitos médios dos factores e determinar desta forma os níveis desejáveis destes, centra-se apenas na análise das médias simples dos resultados. Apesar do cálculo das médias ser mais simples não tem em consideração a variabilidade em torno da média, no grupo. É portanto recomendável a utilização do índice S/R para a análise dos resultados experimentais. A transformação numa escala logarítmica tem a vantagem de fazer com que os resultados apresentem um comportamento mais linear o que é vantajoso para efeitos de interpolações e extrapolações. As vantagens e desvantagens da utilização do índice S/R podem resumir-se nas seguintes:

- utilização de uma única medida que inclui os efeitos na média e no desvio padrão com igual prioridade;
- os resultados apresentam um comportamento mais linear se forem expressos em termos de S/R. O cálculo da estimativa da resposta nas condições óptimas é efectuado com base no pressuposto de comportamento linear;
- a única desvantagem deste índice é a da leitura dos números obtidos poder não ser tão objectiva e alguns resultados necessitarem de ser novamente transformados para efeitos de interpretação.

2.6.1.1 Análise de variância (ANOVA)

Taguchi utiliza a análise de variância (ANOVA) para tratar os resultados obtidos após a execução do plano de experiências.
A análise de variância é uma técnica utilizada para estimar a contribuição, expressa como uma percentagem, que cada um dos parâmetros controlados tem na resposta global medida. Desta forma pode obter-se informação sobre quão significativo é o efeito de cada parâmetro controlado ou interacção na função objectivo [83].
A ANOVA é uma ferramenta estatística independente que pode ser usada para avaliar quantitativamente a importância dos parâmetros de controlo, calculando as contribuições das mudanças nos factores de controlo em variações percentuais na variável de resposta. O método estatístico de análise de variância permite verificar quais os parâmetros do estudo que são estatisticamente significativos. Taguchi sugere também outro método que envolve o tratamento gráfico dos efeitos identificando visualmente os que parecem ser significativos [75].

Apresentam-se de seguida os cálculos necessários para realizar a ANOVA [80-82].

A média global a partir da qual são calculadas todas as variações é obtida por:

$$\overline{T} = \frac{T}{N} \tag{2.5}$$

$$T = \sum_{i=1}^{N} y_i \tag{2.6}$$

em que:

T somatório de todas as observações;

$\overline{T}$ média de todas as observações ou média global;

y_i observação (resultado);

N número total de observações.

O somatório total dos quadrados das diferenças em relação à média (SS_T) é dado por:

$$SS_T = \sum_{i=1}^{N} \left(y_i - \overline{T}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(y_i^2\right) - \frac{T^2}{N} \tag{2.7}$$

Da mesma forma, a variação devida a um determinado factor, por exemplo o factor A, é obtida através do somatório dos quadrados das diferenças em relação à média para as observações correspondentes aos níveis desse factor, dado por:

$$SS_A = \sum_{i=1}^{k_A} n_{A_i} \left(\overline{A}_i - \overline{T}\right)^2 = \left[\sum_{i=1}^{k_A} \left(\frac{A_i^2}{n_{A_i}}\right)\right] - \frac{T^2}{N} \qquad (2.8)$$

$$\overline{A}_i = \frac{A_i}{n_{A_i}} \qquad (2.9)$$

em que:

$\overline{A}_i$ média das observações no nível A_i;

A_i somatório das observações no nível A_i;

n_{A_i} número de observações no nível A_i;

k_A número de níveis do factor A;

SS_A somatório dos quadrados do factor A.

Este somatório de quadrados corresponde ao somatório de quadrados para cada coluna da matriz ortogonal e corresponde à variação devida ao factor e ou interacção (efeito sinérgico de dois ou mais factores num plano experimental factorial [81]) representado por essa coluna.

Após o cálculo das somas de quadrados de todos os factores e/ou interacções do estudo é possível calcular a variação decorrente do erro. Sabendo que a variação total é igual à soma das variações parciais, a soma dos quadrados do erro é:

$$SS_e = SS_T - SS_A - SS_B - \ldots - SS_{AB} - \ldots \qquad (2.10)$$

em que:

SS_e somatório dos quadrados do erro;

SS_{AB} somatório dos quadrados da interacção entre os factores A e B, se existirem.

Estes são os cálculos mais básicos necessários para realizar a análise de variância. Para construir a tabela ANOVA típica, é ainda necessário o cálculo dos desvios quadráticos médios, ou estimadores de variâncias, da seguinte forma:

$$DQM_A = \frac{SS_A}{\nu_A} \tag{2.11}$$

$$\nu_A = k_A - 1 \tag{2.12}$$

$$DQM_e = \frac{SS_e}{\nu_e} \tag{2.13}$$

$$\nu_e = \nu_{total} - \sum \nu_{factores} \tag{2.14}$$

em que:

DQM_A desvio quadrático médio do factor A;

ν_A número de graus de liberdade do factor A.

DQM_e desvio quadrático médio do erro;

ν_e número de graus de liberdade do erro.

O número total de graus de liberdade, ν_{total}, de um plano experimental (neste caso, matriz ortogonal) é igual ao somatório dos graus de liberdade de cada coluna ou igual ao número de observações menos 1.

As razões F são calculadas da seguinte forma (exemplificada para o factor A):

$$F_A = \frac{DQM_A}{DQM_e} \tag{2.15}$$

e,

a percentagem de contribuição de cada um dos factores, a qual é calculada da seguinte forma (por exemplo para o factor A genérico):

$$P_A = \frac{SS_A - DQM_e \times \nu_A}{SS_T} \times 100 \tag{2.16}$$

A percentagem de contribuição indica o poder relativo de um factor para reduzir a variação. Se o factor for controlado de forma precisa, então a variação total pode ser reduzida no valor indicado pela percentagem de contribuição [81].

Caso não seja possível calcular DQM_e por não haver graus de liberdade para o termo do erro, a percentagem de contribuição de cada factor será dada para o factor A, por:

$$P_A = \frac{SS_A}{SS_T} \times 100 \qquad (2.17)$$

O teste F permite testar se os efeitos dos factores e/ou interacções são estatisticamente significativos para um determinado nível de significância.

O modelo de base para um teste deste tipo é:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \ldots + \beta_i AB + \ldots + \varepsilon \qquad (2.18)$$

em que Y é o estimador da resposta, A, B, AB, são os factores, os β são os parâmetros do modelo e ε o termo do erro.

Testam-se as seguintes hipóteses:

Hipótese nula	H_0: todos os β são nulos;
Hipótese alternativa	H_1: pelo menos um dos β é diferente de zero.

Se o valor de F calculado for superior ao valor de F obtido na tabela de valores de F, para um determinado nível de significância e para os graus de liberdade de cada factor e do erro, diz-se que o efeito do factor é significativo em termos estatísticos.

De acordo com o procedimento anteriormente descrito para o teste de hipóteses, no final toma-se uma decisão de rejeição ou não rejeição da hipótese nula. A decisão poderá ser por vezes pouco realista já que a fixação de um nível de significância é arbitrária e os dados amostrais podem contradizer a hipótese nula em maior ou menor grau. Uma forma alternativa de tomar a decisão é a utilização do *p-value* (valor de prova), que constitui uma medida do grau com que os dados amostrais contradizem a hipótese nula. O *p-value* corresponde à probabilidade de a estatística do teste, neste caso a razão F, tomar um valor igual ou mais extremo do que aquele que é observado, tendo como pressuposto que H_0 é verdadeira. Quanto menor for o *p-value* maior será o grau com que a hipótese nula é contrariada. Mais importante do que afirmar que H_0 foi rejeitada ao nível de significância de 5% será dizer que tal sucedeu e que o valor de prova foi, suponhamos, de 0,3% [84].

Ao tomar decisões deste tipo baseadas nos testes de hipóteses podemos incorrer em dois tipos de erros, conhecidos como erros do tipo I e erros do tipo II. O erro do tipo I é aquele que é cometido quando se rejeita uma hipótese quando ela deveria ser aceite. O nível de significância (α) representa portanto a probabilidade ou o risco de se cometer o erro de rejeitar H_0 quando esta hipótese é de facto verdadeira, ou seja, ao escolher um nível de significância de, por exemplo 5%, podemos ter apenas 95% de confiança de que tomamos a decisão correcta. Se por outro lado, não rejeitarmos uma hipótese quando ela deveria ser rejeitada, cometemos um erro do tipo II, com a probabilidade β. A diferença ($1-\beta$) traduz portanto a probabilidade de rejeitar H_0 quando ela é falsa. Tendo em conta o seu significado (probabilidade de, correctamente, rejeitar uma H_0 falsa) a esta diferença chama-se também potência do teste.

Tal como já foi referido, para avaliar se um determinado factor é significativo, este é submetido a um teste de significância. Os factores que não passam no teste e são por isso considerados não significativos, são normalmente tratados como se não estivessem presentes. O processo de ignorar um factor quando ele não é considerado significativo (*pooling*) é efectuado combinando a sua influência com a influência do erro. Esta é uma prática comum para rever e reestimar os resultados da ANOVA. Este processo é fortemente recomendado porque quando são incluídos numa experiência um determinado número de factores, será provável, pelas leis da natureza, que alguns deles tenham mais influência nos resultados do que outros. Para além disso, em previsões estatísticas, temos presentes os erros do tipo I e do tipo II. Ao não considerar em análises subsequentes factores identificados como não significativos reduzimos a probabilidade de incorrermos em erros do tipo I. Deve portanto fazer-se o *pooling* de um factor quando ele é dado como não significativo no teste de significância. No entanto, só é possível realizar este teste se o termo do erro tiver graus de liberdade ($\nu_e \neq 0$). Mesmo se não for possível realizar o teste de significância devemos considerar a possibilidade de realizar a análise ignorando o factor que parece ter menor influência (comparando as somas dos quadrados). Como regra deve fazer-se o *pooling* do factor que apresenta um somatório de quadrados inferior a 10% do maior somatório de quadrados (devem sempre ser comparados os SS em vez das percentagens). Se esta condição não for cumprida, deve ter-se algum cuidado com a escolha do factor, nunca fazendo a escolha de forma arbitrária [82].

2.6.1.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores

A análise dos efeitos médios dos níveis dos factores é baseada no cálculo da média dos resultados experimentais obtidos para cada nível de cada factor. Se for considerado como exemplo o caso particular de uma matriz de Taguchi L4 (2^3), cada nível de cada factor está contido em dois ensaios. Pode ver-se (anexo B) que o nível 1 do factor A ocorre nos ensaios de 1 e 2 e o nível 2 nos restantes, assim como o nível 1 do factor B ocorre nos ensaios 1 e 3. Assim, o efeito médio do factor A no nível 1 é a média das observações que ocorrem quando o factor se encontra neste nível calculado de acordo com a equação (2.9).

Quando se calcula a resposta média para um nível de um factor todas as influências dos diferentes níveis dos outros factores são contrabalançadas porque todos eles irão aparecer em cada nível diferente uma vez. Assim, o efeito de um nível de um factor nos resultados experimentais pode ser separado dos efeitos dos outros factores. Desta forma, o efeito de cada factor pode ser analisado independentemente [83]. Estes pressupostos são válidos na ausência de interacções entre factores. Se todos os factores se comportarem de forma independente, a curva dos efeitos principais por factor (que mostra a tendência da influência dos factores) não irá mudar qualquer que seja o nível em que apareça outro factor. O efeito principal de um factor é o efeito deste actuando, por si só, de um nível para o outro e que altera os resultados de planos experimentais factoriais [81]. Se a interacção existir o efeito de um factor depende de outros factores. Para detectar a presença de interacções devem traçar-se os gráficos de interacção (duas linhas para cada par de interacção). A figura seguinte pretende ilustrar dois exemplos de gráficos de interacção entre factores.

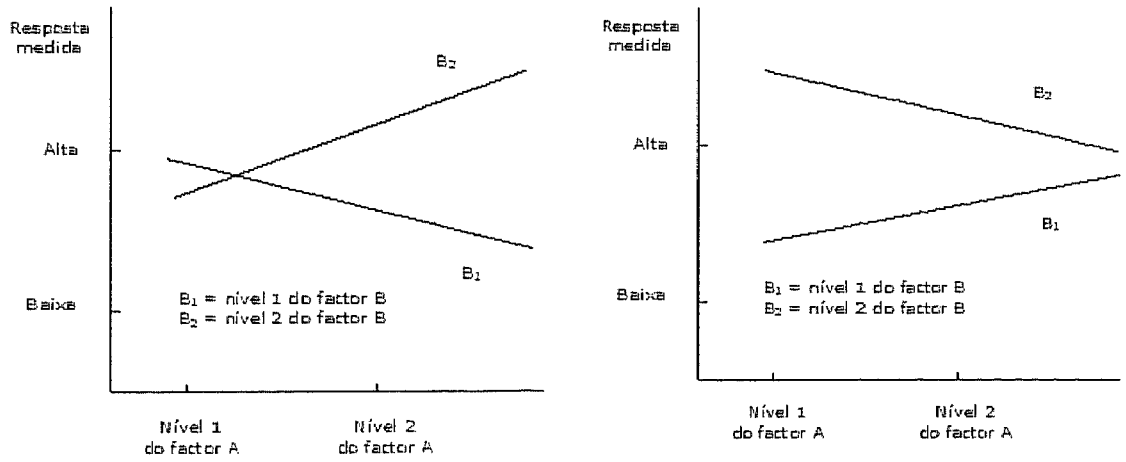


Figura 2.8 – Exemplos de gráficos de interacção entre os factores A e B e do seu efeito na resposta medida

Se a interacção existir, as duas linhas do gráfico de interacção serão não paralelas. Uma interacção entre factores é algo que modifica a forma como os factores do estudo influenciam os resultados. Nesta perspectiva é um efeito semelhante ao dos factores. No entanto, não é algo que possamos controlar, pelo que não é um factor. Tal como um factor, as interacções irão ocupar colunas na matriz de experiências e os seus efeitos serão calculados da mesma forma que os dos factores. Uma vez que não são um *input* que possamos controlar, as interacções não entram na descrição das condições experimentais [82].
Assim, através da análise dos efeitos médios por factor é possível identificar quais as condições que determinarão a resposta óptima (níveis óptimos para os factores). De referir ainda que, no projecto robusto de experiências, o óptimo pode não corresponder a uma das linhas da matriz de Taguchi, em especial no caso de projecto de experiências altamente fraccionado [85, 86].

Segundo Roy [82], estando determinados os níveis óptimos para os factores é possível estimar o valor óptimo da resposta. O método mais simples e mais comum consiste em adicionar todas as contribuições de todos os factores para a melhoria de desempenho, à média global. As contribuições referidas só são aditivas se as influências de todos os factores forem lineares. Dado que isto nem sempre acontece, apenas se pode esperar que o resultado esteja próximo do valor real.
O valor óptimo da resposta pode então calcular-se da seguinte forma, por exemplo para um problema com três factores:

$$Y_{opt} = \overline{T} + (\overline{A}_m - \overline{T}) + (\overline{B}_j - \overline{T}) + (\overline{C}_k - \overline{T}) \qquad (2.19)$$

em que:

Y_{opt} valor esperado da resposta nas condições óptimas;

m, j, k níveis óptimos dos factores A, B e C, respectivamente;

$\overline{A}_m$, $\overline{B}_j$, $\overline{C}_k$ médias das observações quando os factores A, B, C se encontram nos níveis óptimos respectivos;

Pode ainda calcular-se um intervalo de confiança (IC) para o valor esperado:

$$IC = \pm\left[\frac{F(1, \nu_e) \times DQM_e}{N_e}\right]^{0,5} \qquad (2.20)$$

ou, se estivermos a falar do ensaio de confirmação (ensaio realizado para verificar se a optimização desejada está a ser atingida), o intervalo de confiança será calculado da seguinte forma:

$$IC = \pm\left[F(1, \nu_e) \times DQM_e \times \left(\frac{1}{N_e} + \frac{1}{r}\right)\right]^{0,5} \quad (2.21)$$

em que,

$$N_e = \frac{N}{\nu_{média} + \nu_{total_{opt}}} \quad (2.22)$$

sendo,

$F(1, \nu_e)$	valor de F tabelado para o nível de confiança desejado;
$\nu_{média}$	número de graus de liberdade da média (sempre igual a 1);
$\nu_{total_{opt}}$	soma dos graus de liberdade dos factores usados para estimar Y_{opt};
N_e	número efectivo de réplicas;
r	número de réplicas do ensaio de confirmação.

A realização da experiência de confirmação tem também por objectivo a verificação da precisão das previsões encontradas, sendo uma medida da optimização conseguida. Para o ensaio de confirmação o valor da resposta deve ser obtido com o mesmo número de repetições que o usado inicialmente, para que aquele intervalo de confiança seja aplicável [81].

CAPÍTULO 3

EXPERIÊNCIAS COM GRANULADOS VIRGENS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 1

3.1.1 PLANEAMENTO

Para o planeamento desta série experimental, foram tidas em consideração diversas questões. Por exemplo, no controlo de um processo de moldação por compressão é fundamental a combinação de três variáveis, a temperatura de operação, o tempo e a pressão [3, 24]. Por este motivo, estas foram três das variáveis estudadas. Para além disso, o estudo centrou-se na reciclagem de misturas de plástico, pelo que se entendeu que a proporção de cada material na mistura deveria ser também uma variável cuja influência devia ser investigada. Estas quatro variáveis foram também estudadas por Rapazote [87]. Estudos de reciclagem mecânica de plásticos mistos realizados por Carvalho *et al.* [66] demonstraram que o tamanho das partículas foi importante para a melhoria do desempenho do produto reciclado. Por esta razão, as granulometrias dos materiais utilizados foram também consideradas como factores a estudar. Desta forma, este estudo teve como ponto de partida a análise da influência de oito factores no desempenho mecânico do produto reciclado obtido, nomeadamente, a temperatura de operação, o tempo de residência em estufa, a pressão aplicada na moldação, a composição das várias misturas estudadas e as granulometrias das poliolefinas, do PET, do PS e do PVC.

Relativamente à temperatura de operação, começou por se estudar três temperaturas próximas dos 200ºC com o objectivo de fundir a maior parte dos materiais. A gama de temperaturas escolhida ultrapassou um pouco este valor, numa tentativa de testar o que seria o máximo permitido, uma vez que em ensaios de fusão preliminares (plásticos não misturados) se verificou, visualmente, que alguns materiais iniciaram fenómenos de degradação térmica a partir de temperaturas próximas dos 200ºC. Os níveis escolhidos para o factor temperatura foram então 190, 210 e 230ºC.

No que se refere à pressão, é referida em [24] a utilização de prensas hidráulicas no processo de moldação por compressão com aplicações na gama de 6,9 a 13,8 MPa para se fazer escoar o material. Para a enformação das amostras deste estudo foi utilizada uma prensa hidráulica, pelo que, tendo em conta os valores de pressão referenciados anteriormente foram escolhidos para os dois níveis do factor pressão os valores de 70 e 140 bar (7 e 14 MPa).

Para a escolha do níveis a estudar para o tempo de residência em estufa teve-se por base os melhores resultados obtidos por Rapazote [87] (35 min) num estudo realizado em condições semelhantes. O valor de 35 minutos foi escolhido para o nível intermédio tendo sido escolhidos os valores de 25 e 45 min para os dois níveis mais extremos.

Relativamente à composição das misturas (definida em termos de percentagem de poliolefinas), tentou-se na primeira fase testar valores bastante afastados (gama larga) para perceber o tipo de tendência. Segundo a *JET International* [88], que desenvolveu tecnologia de reciclagem de plásticos mistos (processo JULIEN), é recomendável reciclar misturas que contenham pelo menos 60% de poliolefinas, as quais funcionarão como ligante. Tendo em consideração este dado, foi escolhido como nível mais alto para a percentagem de poliolefinas o valor de 70%. Os outros dois níveis foram então escolhidos de forma a ser estudada a gama larga e escolheram-se os valores de 25% para o nível mais baixo e 50% para o nível intermédio. Escolhida a percentagem de poliolefinas na mistura, as proporções dos outros materiais foi definida da seguinte forma: foi fixada a percentagem de PVC em 5% (valor baixo) por duas razões principais: pelos problemas de degradação térmica já referidos anteriormente para temperaturas próximas dos 200ºC (ensaios preliminares) e por as caracterizações disponíveis [19, 20] apontarem para o facto de este material estar a desaparecer da sua aplicação em embalagem; a percentagem de PS e PET foram distribuídas nas várias misturas em igual proporção e obtida por diferença. Relativamente àquilo que é a distribuição dos vários tipos de plástico que aparecem no mercado dos resíduos, segundo [89], em

2000 o panorama era o seguinte: 73,8% de poliolefinas, 1,6% de PVC, 7,4% de PET, 11,5% de outros materiais de embalagem e 5,7% de outros resíduos de plástico. Estes valores (do mercado) condizem, em alguns dos casos, com os valores escolhidos para os níveis dos factores a estudar nesta primeira série de experiências, nomeadamente no que respeita ao nível mais alto das poliolefinas e à percentagem baixa fixada para o PVC. Relativamente às percentagens fixadas para o PET, são bastante mais altas do que as agora referidas. No entanto, sabe-se que, nos últimos anos, este material teve um crescimento enorme em termos do mercado de embalagem, o que leva a crer que a percentagem de PET actualmente disponível seja também bastante superior à referida na caracterização de 2000.

No que respeita às granulometrias dos materiais após redução do calibre e separação por classes de tamanho (diâmetro médio das partículas) foram escolhidos três níveis, um entre os mais finos, um intermédio e um mais grosseiro, nomeadamente as classes de 0,75, 1,20 e 2,40 mm.

Estes foram os pressupostos de base para a escolha dos níveis dos factores no primeiro ciclo de experiências. Para os ciclos seguintes as decisões são apresentadas no ponto de planeamento das séries experimentais correspondentes e dependem, quer da influência dos factores ser ou não significativa, quer dos valores encontrados como óptimos na fase precedente.

A Tabela 3.1 apresenta os factores considerados e os seus níveis para esta série de experiências.

Tabela 3.1- Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 1

				Níveis		
Nº	**Nome do factor**	**Código**	**Unidade**	**1**	**2**	**3**
1	Pressão	P	Bar	70	140	---
2	Composição	C	%	25	50	70
3	Temperatura	T	ºC	190	210	230
4	Tempo de residência em estufa	t	min	25	35	45
5	Granulometria das poliolefinas	$G_{olefinas}$	mm	0,75	1,20	2,40
6	Granulometria do PVC	G_{PVC}	mm	0,75	1,20	2,40
7	Granulometria do PS	G_{PS}	mm	0,75	1,20	2,40
8	Granulometria do PET	G_{PET}	mm	0,75	1,20	2,40

Para o caso da composição (definida em termos de percentagem de poliolefinas) as massas e percentagens dos diversos materiais foram distribuídas da forma apresentada na Tabela 3.2, para uma amostra com 50 g.

Tabela 3.2 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 1

Material/Composição	C_1=25%		C_2=50%		C_3=70%	
PEBD	8,3%	4,15 g	16,7%	8,35 g	23,3%	11,65 g
PEAD	8,3%	4,15 g	16,7%	8,35 g	23,3%	11,65 g
PP	8,3%	4,15 g	16,7%	8,35 g	23,3%	11,65 g
PS	35%	17,5 g	22,5%	11,25 g	12,5%	6,25 g
PET	35%	17,5 g	22,5%	11,25 g	12,5%	6,25 g
PVC	5%	2,5 g	5%	2,5 g	5%	2,5 g

Dado que a análise se centrou no estudo de 8 factores, com 3 níveis para a maior parte deles, optou-se por uma matriz L18 (2^1x3^7 – permite estudar um factor a dois níveis e sete factores a três níveis, através da realização de 18 experiências), representada de forma esquemática na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Matriz L18, utilizada no planeamento das experiências da série 1

Ensaio nº	1 Pressão (bar)	2 Comp. (%)	3 Temp. (ºC)	4 Tempo (min)	5 $G_{Olefinas}$ (mm)	6 G_{PVC} (mm)	7 G_{PS} (mm)	8 G_{PET} (mm)
1	70	25	190	25	0,75	0,75	0,75	0,75
2	70	25	210	35	1,20	1,20	1,20	1,20
3	70	25	230	45	2,40	2,40	2,40	2,40
4	70	50	190	25	1,20	1,20	2,40	2,40
5	70	50	210	35	2,40	2,40	0,75	0,75
6	70	50	230	45	0,75	0,75	1,20	1,20
7	70	70	190	35	0,75	2,40	1,20	2,40
8	70	70	210	45	1,20	0,75	2,40	0,75
9	70	70	230	25	2,40	1,20	0,75	1,20
10	140	25	190	45	2,40	1,20	1,20	0,75
11	140	25	210	25	0,75	2,40	2,40	1,20
12	140	25	230	35	1,20	0,75	0,75	2,40
13	140	50	190	35	2,40	0,75	2,40	1,20
14	140	50	210	45	0,75	1,20	0,75	2,40
15	140	50	230	25	1,20	2,40	1,20	0,75
16	140	70	190	45	1,20	2,40	0,75	1,20
17	140	70	210	25	2,40	0,75	1,20	2,40
18	140	70	230	35	0,75	1,20	2,40	0,75

As matérias-primas (polímeros virgens) foram preparadas por moagem e separação de fracções granulométricas. Na Tabela 3.4 apresentam-se os diâmetros médios (D_m) das fracções granulométricas obtidas.

Tabela 3.4 – Diâmetros médios das fracções granulométricas obtidas para a série de experiências 1

D_m (mm)	0,25	0,75	1,20	1,70	2,40

3.1.2 OS PROVETES

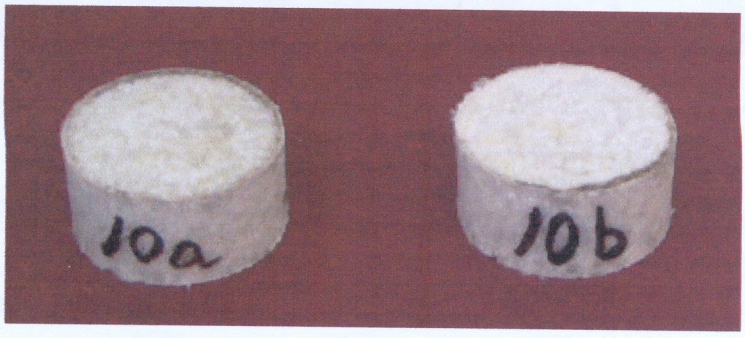
Apresenta-se de seguida (Tabela 3.5) a caracterização essencialmente dimensional dos provetes obtidos. As designações a e b a seguir ao nº de cada experiência são usadas para as réplicas (experiências realizadas nas mesmas condições). Estas foram realizadas para que fosse possível o cálculo do índice S/R.

Tabela 3.5 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 1

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
1.1a	49,8	27,47	49,26
1.1b	50,1	26,77	49,67
1.2a	49,8	25,69	49,82
1.2b	49,5	25,26	49,89
1.3a	49,8	25,27	49,73
1.3b	49,5	26,95	49,75
1.4a	50,5	30,33	49,49
1.4b	50,7	29,54	49,25
1.5a	49,8	28,36	49,51
1.5b	49,8	28,55	49,69
1.6a	49,5	28,71	49,47
1.6b	50,0	28,90	49,59
1.7a	49,6	31,03	49,11
1.7b	49,6	31,66	49,11
1.8a	49,4	30,03	49,52
1.8b	50,0	30,19	49,13
1.9a	49,5	37,17	49,38
1.9b	50,5	30,53	49,10
1.10a	49,8	24,78	49,73
1.10b	49,8	25,24	49,73
1.11a	50,0	26,89	49,40
1.11b	49,8	26,11	49,68
1.12a	48,3	24,56	49,75
1.12b	49,0	29,69	49,73
1.13a	50,1	27,54	49,57
1.13b	50,2	27,08	49,56
1.14a	48,9	29,60	49,42
1.14b	48,2	26,77	49,34
1.15a	49,5	30,23	48,84
1.15b	49,5	28,65	49,31
1.16a	49,2	30,35	48,67
1.16b	50,0	30,55	48,97
1.17a	50,0	34,92	49,29
1.17b	49,4	31,75	48,98
1.18a	48,1	28,80	49,01
1.18b	49,0	33,08	49,47

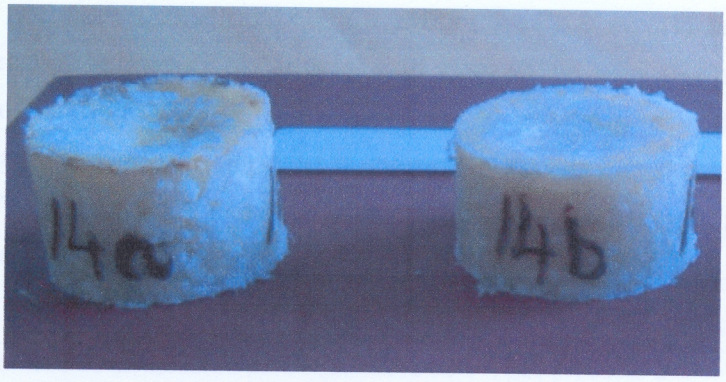
Nas Figuras 3.1 a 3.3 apresentam-se alguns exemplos dos provetes produzidos.

i)

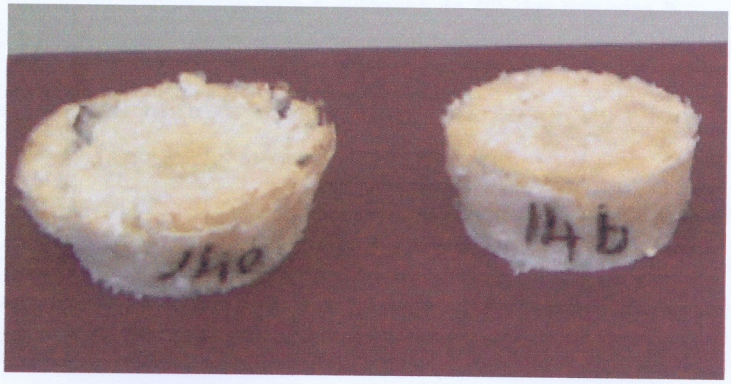


ii)

Figura 3.1 – Provetes 10 da série de experiências 1:
i) antes do ensaio de compressão;
ii) após o ensaio de compressão.



i)



ii)

Figura 3.2 – Provetes 14 da série de experiências 1:
i) antes do ensaio de compressão;
ii) após o ensaio de compressão.

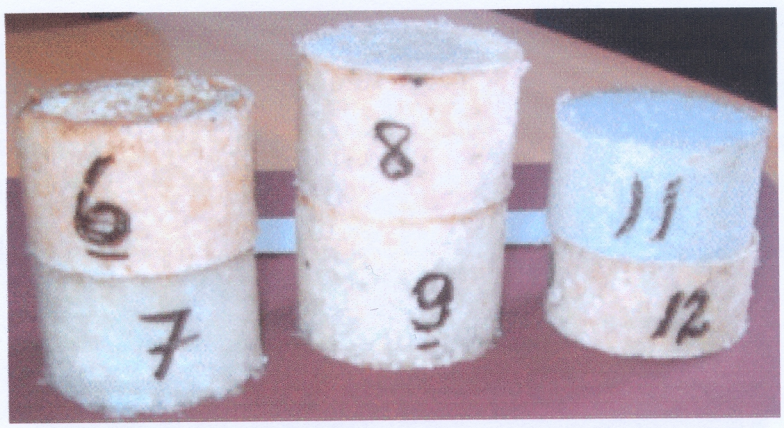


Figura 3.3 – Provetes 6, 7, 8, 9 11 e 12, da série de experiências 1, antes do ensaio de compressão

Os provetes foram produzidos no molde cilíndrico. Possuem em média 30 mm de espessura e 50 mm de diâmetro. As figuras apresentadas ilustram um pouco do que foram os resultados obtidos nesta primeira série de experiências. Os provetes 10 apresentavam boa agregação dos materiais e aparentavam não ter havido degradação destes. À vista e ao toque foram os provetes que possuíam maior resistência. Os provetes 14 apresentavam uma agregação deficiente e uma zona de cedência central (Figura 3.2i). A Figura 3.3 do conjunto de alguns provetes desta série ilustra bem o que se passou em termos de degradação dos materiais. Os provetes que foram fundidos à temperatura mais alta apresentam um aspecto amarelado. Aparentemente o PVC começa a carbonizar, o que leva a pensar não ser aconselhável ultrapassar estas temperaturas de fusão. O PET não funde à temperatura a que a amostra é aquecida e comporta-se como uma carga dispersa na matriz.

3.1.3 RESULTADOS

A tabela seguinte apresenta os resultados dos ensaios de compressão, obtidos para as experiências realizadas segundo a matriz de Taguchi L18 apresentada na Tabela 3.3, em que cada ensaio foi replicado uma vez. Apresenta ainda os valores médios da variável de resposta σ_4 e os valores S/R_{MeM} calculados de acordo com a equação (2.4).

Tabela 3.6 – Tensão de compressão a 4% de extensão – série de experiências 1

	$\sigma_{4a} \times 10^{-3}$ (kPa)	$\sigma_{4b} \times 10^{-3}$ (kPa)	$\overline{\sigma_4} \times 10^{-3}$ (kPa)	S/R_{MeM} (dB)
1	5,442	6,837	6,139	75,59
2	8,985	10,56	9,774	79,72
3	11,34	3,541	7,443	73,59
4	2,380	3,035	2,708	68,46
5	6,858	8,044	7,451	77,36
6	3,054	3,199	3,126	69,89
7	4,234	2,477	3,355	69,61
8	6,540	6,824	6,682	76,49
9	2,452	5,183	3,817	69,92
10	14,72	10,53	12,62	81,66
11	4,481	6,503	5,492	74,35
12	12,79	2,602	7,696	71,14
13	7,638	6,549	7,093	76,94
14	2,311	6,193	4,252	69,72
15	3,254	6,465	4,859	72,28
16	7,644	6,650	7,147	77,02
17	2,441	3,744	3,092	69,22
18	7,721	3,245	5,483	72,53

σ_{4a} - tensão de compressão para a extensão de 4% dos provetes **a**
σ_{4b} - tensão de compressão para a extensão de 4% dos provetes **b**
$\overline{\sigma_4}$ - média aritmética da tensão de compressão para a extensão de 4% dos provetes **a** e **b**

Da análise dos valores apresentados, comprovamos o que foi dito anteriormente relativamente à resistência dos provetes 10, que pouco ou nada deformaram (Figura 3.1 ii), e são os que apresentam maior tensão de compressão a 4% de extensão. Também relativamente aos provetes 14 as conclusões que foram tiradas a nível qualitativo foram confirmadas com os ensaios de compressão, uma vez que estes pouco resistiram à compressão, tendo ocorrido rotura (Figura 3.2ii) e apresentaram valores de resistência baixa.

BIBLIOTECA FE

3.1.3.1 Análise de variância

Os cálculos a seguir apresentados nas Tabelas 3.7 e 3.8, tiveram por base os resultados experimentais em termos do índice S/R. A Tabela 3.7 resume os cálculos de análise de variância descritos nas equações (2.5) a (2.17). O modelo de base é o referido na equação genérica (2.18) que, para esta série de experiências, se traduz da seguinte forma:

$$S/R = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 C + \beta_3 T + \beta_4 t + \beta_5 G_olef + \beta_6 G_PVC + \beta_7 G_PS + \beta_8 G_PET + \varepsilon \qquad (3.1)$$

A ANOVA para o modelo global é a que se resume na tabela seguinte:

Tabela 3.7 – ANOVA para o modelo global utilizando o índice S/R – série de experiências 1

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (*)	Razão F (*)	*P-value* (*)
Modelo	262,579	15	17,505	14,001	0,0686
Erro	2,501	2	1,250		
Total	265,079	17			

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

Os resultados obtidos para o teste F, a 5% de significância, apontam para um *p-value* de 0,0686 (muito próximo de 0,05, região crítica). Assim, podemos concluir, com algumas reservas, que a evidência estatística não permite rejeitar a hipótese nula (H_0: todos os β são nulos), contra a hipótese alternativa (H_1: pelo menos um desses β é diferente de zero). Ao não rejeitar a hipótese nula, estamos a assumir que, tendo em conta modelo apresentado, o efeito dos factores não é significativo, e a variação que ocorre não é explicada por nenhum dos factores em estudo. Mais uma vez é de realçar que estamos muito próximos da região crítica e que estas conclusões poderão não ser completamente seguras, mesmo tendo em conta este modelo. Para além disso, acentua-se mais uma vez que só são válidas para a região experimental estudada.

Porém, se realizarmos testes individuais aos factores do estudo, a ANOVA resultante será a que se apresenta resumida na Tabela 3.8:

Tabela 3.8 – ANOVA por factor, utilizando o índice S/R – série de experiências 1

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	Razão F (*)	*P-value* (*)	P (%) (***)
Pressão	0,990	1	0,990	0,792	0,4674	Sem significado
Composição	50,556	2	25,278	20,217	0,0471	18,1
Temperatura	39,444	2	19,722	15,773	0,0596	13,9
Tempo	36,135	2	18,067	14,450	0,0647	12,7
G_Olefinas	26,772	2	13,386	10,706	0,0854	9,1
G_PVC	2,030	2	1,015	0,812	0,5519	Sem significado
G_PS	0,291	2	0,145	0,116	0,8959	Sem significado
G_PET	106,360	2	53,180	42,533	0,0230	39,2
Erro	2,50063	2	1,250			6,9
Total	265,079	17				

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) – Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.16)

Da análise desta tabela verificamos que, no caso do factores com *p-value* superior a 0,05, nomeadamente os factores pressão (*p-value*=0,4674), granulometria do PVC (*p-value*=0,5519) e granulometria do PS (*p-value*=0,8959) a evidência estatística disponível não permite rejeitar as hipóteses nulas, ou seja, a variação verificada na tensão de compressão não é explicada por estes factores (não são estatisticamente significativos). Já no caso dos factores temperatura de operação, tempo de residência em estufa e granulometria das poliolefinas, os *p-values* são respectivamente, 0,0596, 0,0647 e 0,0854, muito próximos da região crítica do teste, pelo que haverá alguma possibilidade de serem significativos. Assim, não restam dúvidas, tendo em conta os valores apresentados na tabela anterior, que são estatisticamente significativos os factores composição (p-value=0,0471) e o factor granulometria do PET (p-value=0,0230), razão pela qual vão ser considerados como factores a estudar também na próxima série de experiências. Para além destes, e porque os resultados obtidos deixam algumas dúvidas, serão também considerados os factores temperatura de operação e tempo de residência em estufa. No caso do factor granulometria das poliolefinas (dos factores cujo *p-value* está próximo da região crítica, é o mais alto), não vai ser considerado na próxima série de experiências por se entender que já se encontra bastante mais afastado que os outros dois.

Com a análise efectuada, pode concluir-se que, nesta região experimental, o factor que mais contribui para a variação na resposta é a granulometria do PET, com

39,2% do total das contribuições. Esta contribuição é logo seguida da contribuição da composição (18,1% do total), da contribuição da temperatura (13,9 % do total), da contribuição do tempo (12,7% do total) e da contribuição da granulometria das poliolefinas (9,1% do total).

De referir mais uma vez que as conclusões apresentadas são apenas válidas na região experimental estudada.

3.1.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores

A média das observações por nível para cada factor é apresentada na Tabela 3.9. Todos os valores apresentados foram extraídos do relatório da aplicação *JMP*, podendo ser calculados com base na equação (2.9).

Tabela 3.9 – Média das observações por nível, na série de experiências 1

Níveis dos factores	σ_4 x10^{-3} (*) (kPa)	S/R (*) (dB)
PRESSÃO		
Nível 1	5,611	73,40
Nível 2	6,416	73,87
COMPOSIÇÃO		
Nível 1	8,195	76,01
Nível 2	4,915	72,44
Nível 3	4,929	72,47
TEMPERATURA		
Nível 1	6,511	74,88
Nível 2	6,124	74,48
Nível 3	5,404	71,56
TEMPO de RESIDÊNCIA		
Nível 1	4,351	71,64
Nível 2	6,809	74,55
Nível 3	6,879	74,73
G_OLEFINAS		
Nível 1	4,641	71,95
Nível 2	6,478	74,18
Nível 3	6,920	74,78
G_PVC		
Nível 1	5,638	73,21
Nível 2	6,443	73,67
Nível 3	5,958	74,03
G_PS		
Nível 1	6,084	73,46
Nível 2	6,139	73,73
Nível 3	5,817	73,73
G_PET		
Nível 1	7,207	75,99
Nível 2	6,075	74,64
Nível 3	4,758	70,29

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

A figura seguinte mostra as médias por nível referidas na tabela anterior, para a média de σ_4 e para o índice S/R.

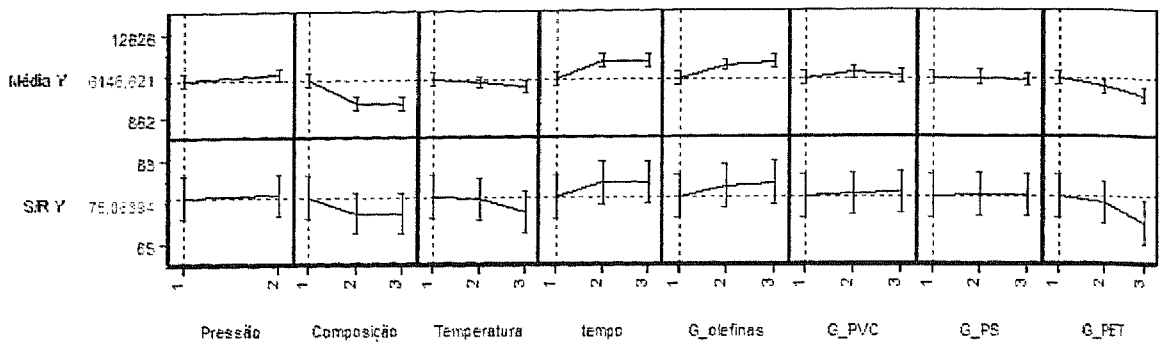


Figura 3.4 - Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta a média de σ_4 e o índice S/R, na série de experiências 1.

Como foi referido anteriormente, estimar interacções significaria identificar o não paralelismo dos efeitos dos parâmetros, o que não se verifica na Figura 3.5. Se tal acontecesse, a análise dos dados teria de ser diferente e as interacções previstas teriam de ser tidas em consideração.

Da análise da tendência das linhas de interacção (de uma maneira geral são linhas paralelas) podemos concluir que não há interacções significativas a registar, pelo que os efeitos principais para cada um dos factores são os ilustrados na figura anterior.

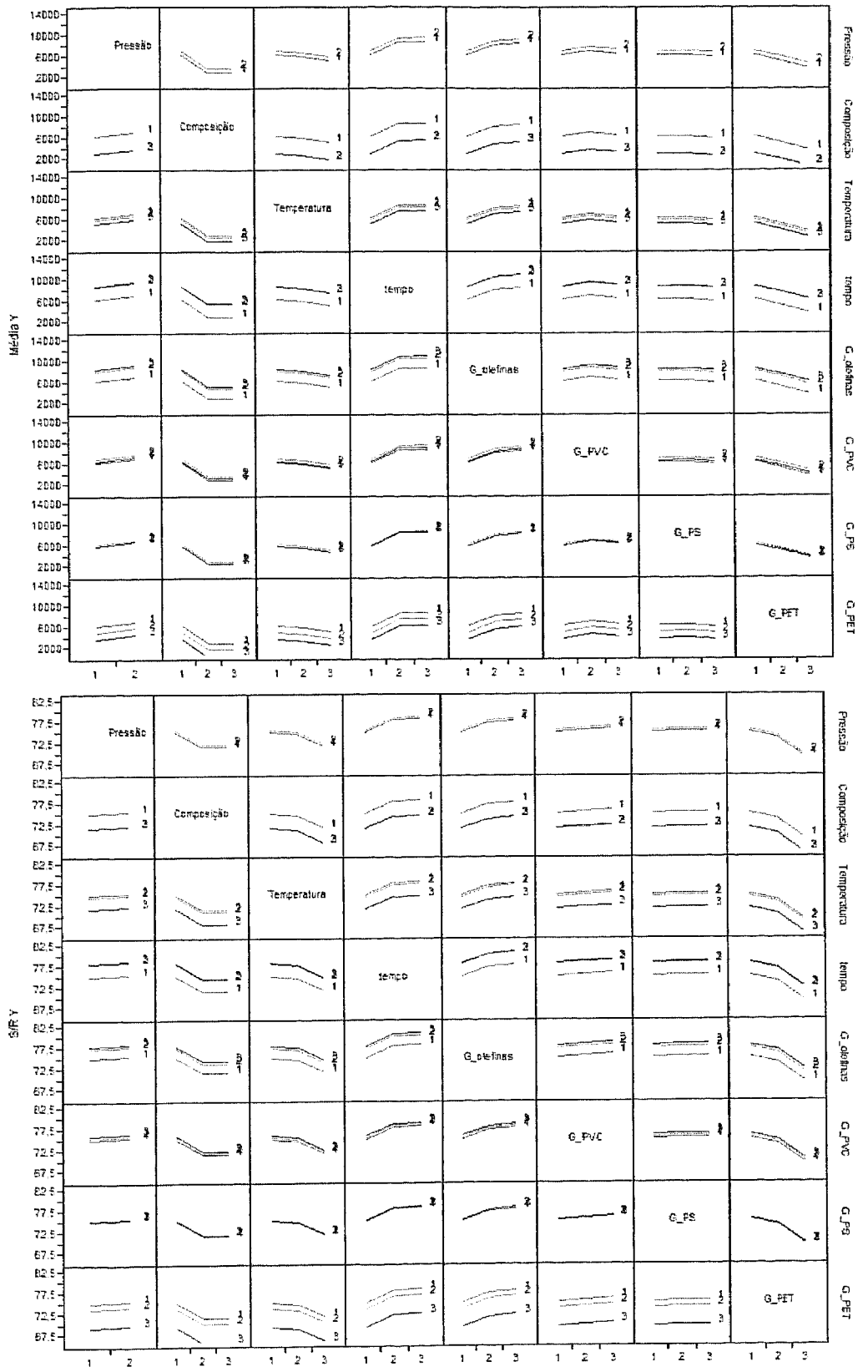


Figura 3.5 – Interacção dos parâmetros da série de experiências 1.

De uma maneira geral, na região experimental estudada, a resistência à compressão aumenta com o aumento da pressão aplicada na moldação, com o aumento do tempo de residência em estufa e com o aumento da granulometria das poliolefinas. Da mesma forma, a resistência à compressão diminui com o aumento da percentagem de poliolefinas na mistura e com o aumento da granulometria do PET. Parece não haver influência significativa do aumento das granulometrias de PS e PVC.

Assim:

- ⇨ o aumento da pressão de 70 para 140 bar provoca um aumento da resistência à compressão de 14%;
- ⇨ o aumento da percentagem de poliolefinas de 25 para 70% provoca uma diminuição da resistência à compressão de 40%;
- ⇨ o aumento da temperatura de 190 para 230 ºC provoca uma diminuição da resistência à compressão de 17%;
- ⇨ o aumento do tempo de residência em estufa de 30 para 60 min provoca um aumento da resistência à compressão de 58%;
- ⇨ o aumento da granulometria das poliolefinas de 0,75 para 2,40 mm provoca um aumento da resistência à compressão de 49%;
- ⇨ o aumento da granulometria do PVC de 0,75 para 1,20 mm provoca um aumento da resistência à compressão de 14,3%. No entanto, o aumento da granulometria do PVC de 1,20 para 2,40 mm é já responsável pela diminuição da resistência em 7%. Parece, portanto, haver uma granulometria acima da qual a resistência à compressão é desfavorecida. Constata-se, no entanto, que a influência da granulometria do PVC não é muito significativa;
- ⇨ relativamente à granulometria do PS a situação é semelhante à descrita para o PVC. O aumento da granulometria do PS de 0,75 para 1,20 mm provoca um aumento da resistência de 0,9%. No entanto, ao aumentar a granulometria do PS de 1,20 para 2,40 mm a resistência diminui em cerca de 5%. Mais uma vez se constata uma influência pouco significativa;
- ⇨ o aumento da granulometria do PET de 0,75 para 2,40 mm provoca uma diminuição da resistência à compressão de 34%.

Relativamente aos efeitos dos níveis dos factores no índice sinal/ruído as conclusões são semelhantes. As influências dos parâmetros individuais na tensão de compressão são bem ilustradas na figura e na tabela anteriores. A tendência das

linhas para todos os factores é a mesma da verificada para $\overline{\sigma_4}$, o que dá alguma confiança nas conclusões que acabamos de tirar desta série de experiências.

Os níveis óptimos encontrados para os oito factores foram os seguintes:

Tabela 3.10 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 1

Parâmetros	P	C	T	t	G_{olef}	G_{PVC}	G_{PS}	G_{PET}
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta a média de σ_4	2	1	1	3	3	2	2	1
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta o índice S/R	2	1	1	3	3	3	2	1

Os níveis óptimos para cada um dos factores são os mesmos, quer seja considerado o valor médio da resposta ($\overline{\sigma_4}$) ou o índice S/R, com excepção do factor granulometria do PVC. Para efeito da realização do ensaio de confirmação foi utilizada a combinação obtida para os níveis óptimos de S/R. Foi escolhida esta, por incluir também a variabilidade em torno da média em cada experiência.

Tabela 3.11 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados, tendo em conta S/R – série de experiências 1

Parâmetros	P (bar)	C (%)	T (ºC)	t (min)	G_{olef} (mm)	G_{PVC} (mm)	G_{PS} (mm)	G_{PET} (mm)
Valores dos factores nos níveis óptimos	140	25	190	45	2,40	2,40	1,20	0,75

De acordo com o definido nas equações (2.19) a (2.22) e com os resultados aqui apresentados é possível estimar o valor óptimo da tensão de compressão a 4% de extensão, a um determinado nível de confiança (neste caso de 95%). Os resultados relevantes são os apresentados na Tabela 3.12:

Tabela 3.12 – S/R_{opt} estimado e intervalo de confiança – série de experiências 1

S/R_{opt}	Ne	r	F(1,2)	IC	Limites de confiança para S/R	Limites de confiança para $\sigma_4 \times 10^{-3}$
82,55	1,125	2	18,5	5,668	[76,88; 88,22]	[6,984; 25,76]

Os limites de confiança calculados para σ_4 traduzem-se num intervalo de confiança muito largo. Com o intuito de verificar as previsões encontradas realizou-se

também o ensaio de confirmação. Na Tabela 3.13 são apresentados os resultados relativos a este ensaio.

Tabela 3.13 - Ensaio de confirmação da série de experiências 1

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	S/R_{MeM} (dB)
Experiência de confirmação	11,85	13,41	12,63	81,98

O resultado obtido para S/R no ensaio de confirmação está dentro dos limites de confiança estimados para S/R nas condições identificadas como óptimas e é até muito próximo do valor obtido para S/R estimado (S/R_{opt}). Os resultados obtidos no ensaio de confirmação reforçam, portanto, as conclusões tiradas em termos da optimização conseguida nesta região experimental, dado que o valor da tensão de compressão a 4% de extensão para o ensaio de confirmação é o maior de todos os obtidos nos ensaios efectuados segundo a matriz L18; também o valor de S/R obtido está dentro dos limites de confiança calculados.

3.1.4 CONCLUSÕES

Os seguintes factores foram identificados como suficientemente significativos para prosseguir o estudo:

- composição;
- temperatura;
- tempo de residência em estufa;
- granulometria (diâmetro médio) do PET.

Os níveis identificados como óptimos para estes factores na região experimental estudada nesta série de experiências foram:

- composição: 25% de poliolefinas, 35% de PS, 35% de PET e 5% de PVC;
- temperatura: 190 ºC;
- tempo de residência em estufa: 45 min;
- granulometria do PET: 0,75 mm.

Posto isto, será a partir destes factores, e destes níveis, que se desenvolverá o planeamento da série de experiências 2 em que se pretende refinar os resultados.

3.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 2

3.2.1 PLANEAMENTO

Os ensaios realizados na série de experiências 2 tiveram por objectivo refinar o processo de optimização, ou seja, melhorar as condições de obtenção de aglomerados dos seis polímeros anteriormente referidos. Tendo em conta que nesta série de experiências vamos apenas estudar as influências dos quatro factores identificados na série anterior como sendo os mais significativos (composição, temperatura de operação, tempo de residência em estufa e granulometria do PET), optou-se desta vez por uma matriz L9 (3^4); esta permite estudar quatro factores com um menor número de ensaios que a matriz L18 anteriormente usada. A escolha dos níveis dos factores baseou-se em fixar, para cada factor, o nível identificado como óptimo na série anterior e definir em torno deste os outros dois níveis. Os factores definidos para esta série de experiências e os seus níveis apresentam-se nas Tabelas 3.14 e 3.16:

Tabela 3.14 – Factores do estudo e os seus níveis, na série de experiências 2

				Níveis		
Nº	**Nome do factor**	**Código**	**Unidade**	**1**	**2**	**3**
1	Composição	C	%	15	25	35
2	Temperatura	T	ºC	150	170	190
3	Tempo de residência em estufa	t	min	30	45	60
4	Granulometria do PET	G_{PET}	mm	0,18	0,43	0,75

As composições são as constantes da Tabela 3.16, para uma amostra com 50 g. Fixou-se a percentagem de poliolefinas no nível desejado, fixou-se a percentagem de PVC em 5%, e, por diferença, obteve-se a percentagem de PS e PET, que aparecem na mistura nas mesmas proporções.

Dado que a influência da granulometria de todos os materiais, com excepção do PET, não foi considerada significativa, foi usado o D_m de 2,40 mm, por ser o mais prático e o mais económico. Para o PET foram obtidas as fracções granulométricas com os diâmetros médios (D_m), que se apresentam na Tabela 3.15.

A matriz L9 referida é a que se apresenta na Tabela 3.17.

Tabela 3.15 – Diâmetros médios das fracções granulométricas obtidas para o PET na série de experiências 2

Dm (mm)	0,18	0,43	0,75	1,20	1,70	2,40

Tabela 3.16 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 2

Material/Composição	**C_1=15%**		**C_2=25%**		**C_3=35%**	
PEBD	5%	2,5 g	8,3%	4,15 g	11,7%	5,85 g
PEAD	5%	2,5 g	8,3%	4,15 g	11,7%	5,85 g
PP	5%	2,5 g	8,3%	4,15 g	11,7%	5,85 g
PS	40%	20,0 g	35%	17,5 g	30%	15,0 g
PET	40%	20,0 g	35%	17,5 g	30%	15,0 g
PVC	5%	2,5 g	5%	2,5 g	5%	2,5 g

Tabela 3.17 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 2

Ensaio nº	1	2	3	4
	Composição	Temperatura	tempo	G_PET
1	15	150	30	0,18
2	15	170	45	0,43
3	15	190	60	0,75
4	25	150	45	0,75
5	25	170	60	0,18
6	25	190	30	0,43
7	35	150	60	0,43
8	35	170	30	0,75
9	35	190	45	0,18

Nesta série de experiências o procedimento de preparação das matérias-primas foi o mesmo da série de experiências 1.

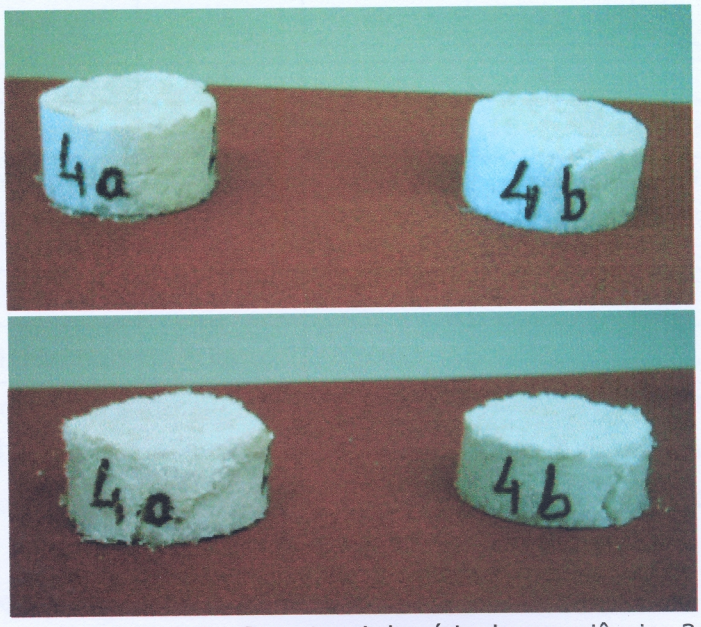
3.2.2 OS PROVETES

Na Tabela 3.18 apresentam-se as características relativas aos provetes da série de experiências 2. As designações a e b a seguir ao nº de cada experiência representam as réplicas.

Tabela 3.18 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 2

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
2.1a	49,3	27,12	49,63
2.1b	49,0	28,11	49,52
2.2a	49,0	25,41	49,54
2.2b	49,8	26,1	48,80
2.3a	50,5	24,45	49,64
2.3b	50,0	23,66	49,59
2.4a	49,8	28,27	49,11
2.4b	49,0	25,92	49,44
2.5a	49,6	26,16	49,26
2.5b	50,0	25,35	49,49
2.6a	50,0	27,94	49,08
2.6b	49,7	28,16	49,38
2.7a	49,3	26,63	49,12
2.7b	49,3	27,76	49,23
2.8a	49,5	27,75	49,51
2.8b	50,2	27,95	49,55
2.9a	49,3	26,04	49,16
2.9b	49,3	25,67	49,59

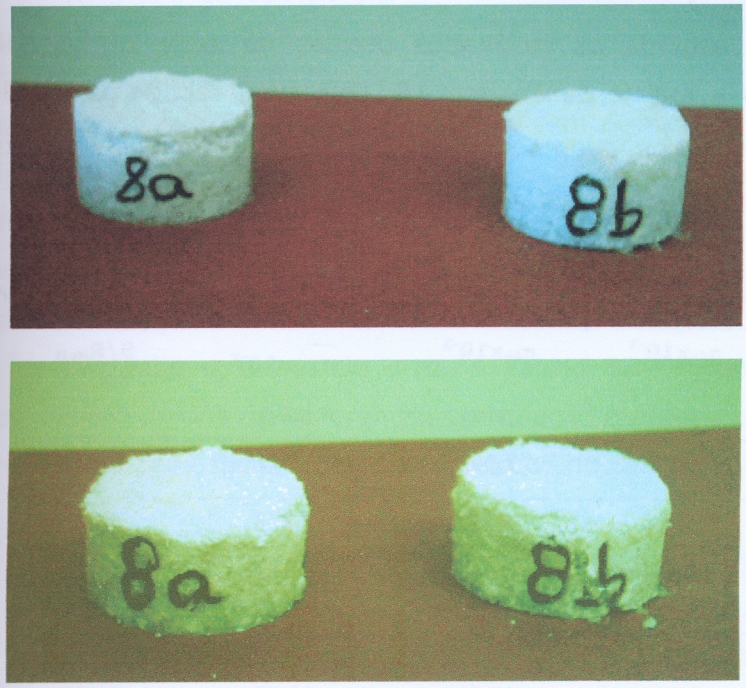
Apresentam-se de seguida algumas imagens dos provetes preparados.



i)

ii)

Figura 3.6 – Provetes 4 da série de experiências 2:
i) antes do ensaio de compressão;
ii) após o ensaio de compressão



i)

ii)

Figura 3.7 – Provetes 8 da série de experiências 2:
i) antes do ensaio de compressão;
ii) após o ensaio de compressão

As figuras anteriores ilustram, de alguma forma, o aspecto dos provetes da série 2. De uma maneira geral, os provetes apresentaram fraca agregação dos materiais presentes na mistura, em especial do PET, que foi utilizado com granulometrias muito mais finas que todos os outros materiais, o que aumentou a heterogeneidade da mistura dos componentes. Pensa-se que tal aconteceu porque durante o processo de mistura se verificou a tendência do PET (fino) para, passando pelos vazios intergranulares dos outros materiais (mais grosseiros), se depositar no fundo do recipiente de mistura. Desta forma, quando a mistura foi vertida para o molde, acumulou-se na face superior uma grande camada de PET (que não funde às temperaturas fixadas para a operação), verificando-se, em consequência, uma enorme desagregação do material no topo. Estas limitações são bem visíveis nos exemplos apresentados.

3.2.3 RESULTADOS

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos na série de experiências 2, realizadas segundo a matriz de Taguchi L9, com uma réplica para cada ensaio. Apresentam-se também os valores médios da variável de resposta σ_4 e os valores S/R_{MeM} calculados de acordo com a equação (2.4).

Tabela 3.19 – Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 2

	$\sigma_{4a}x10^{-3}$ (kPa)	$\sigma_{4b}x10^{-3}$ (kPa)	$\overline{\sigma_4}\ x10^{-3}$ (kPa)	S/R_{MeM} (dB)
1	2,050	2,092	2,071	66,32
2	7,680	6,827	7,254	77,17
3	11,41	11,96	11,68	81,34
4	3,766	6,609	5,188	73,31
5	8,380	12,33	10,36	79,83
6	4,261	3,767	4,014	72,02
7	8,021	4,995	6,508	75,56
8	3,628	3,298	3,463	70,76
9	9,844	10,77	10,31	80,24

Esta tabela ilustra também as fracas resistências à compressão da generalidade dos provetes, que atingiram a rotura.

3.2.3.1 Análise de variância

Tendo em conta que cada factor apresenta 2 graus de liberdade e que se for efectuada a ANOVA com base no índice S/R se tem no total 8 graus de liberdade, resulta daqui que o termo do erro terá zero graus de liberdade, pelo que não é possível realizar o teste F e avaliar a significância do modelo. O mesmo acontece se tentarmos efectuar os testes individuais aos factores. No entanto, é possível calcular as contribuições relativas de cada factor para a variação que ocorre na resposta, desprezando o termo do erro. A Tabela 3.20 resume os cálculos dos somatórios dos quadrados das diferenças em relação à média, para as observações correspondentes a cada factor e as percentagens de contribuição relativa de cada factor.

Tabela 3.20 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 2

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	P (%) (***)
Composição	0,558	2	0,279	0,3
Temperatura	59,035	2	29,518	29,4
Tempo	140,685	2	70,343	70,1
G_PET	0,453	2	0,227	0,2
Erro	0	0	---	
Total	200,731	8		

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) - Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.17)

Com a análise efectuada verificou-se que o tempo é o factor mais influente na variação verificada na resposta (contribui com cerca de 70% da variação total verificada). É logo seguido pela contribuição da temperatura (cerca de 29%), sendo as contribuições da composição e da granulometria do PET muito pequenas. Mais uma vez, e dada a impossibilidade de realizar o teste F, não é possível dizer se os factores são ou não estatisticamente significativos.

Contudo, tendo em conta o aspecto deficiente da generalidade dos provetes (agregação do materiais da mistura muito mal conseguida) não se considerou que os resultados obtidos na série de experiências 2 fossem satisfatórios, pese embora alguns provetes terem apresentado valores de resistência à compressão próximos dos obtidos na série de experiências anterior. Suspeitou-se que a resistência conseguida era conferida aos provetes pelo PET que constituía a estrutura rígida não fusível.

A abordagem experimental seguida até aqui evidencia alguns problemas de operacionalidade, nomeadamente os seguintes:

- a separação dos materiais em fracções granulométricas diferentes teve por objectivo verificar a influência dos calibres dos materiais na variável de resposta, mas afasta-se bastante da prática corrente num processo de grande escala;
- a separação dos materiais em fracções granulométricas tem tempos de preparação das matérias-primas e consumos energéticos mais elevados (em especial no caso da obtenção das fracções mais finas), dado que para obter granulometrias tão finas quanto as utilizadas para o PET, o processo de moagem é difícil;
- A utilização de misturas com PET fino e os outros materiais mais grosseiros, dificulta bastante o processo de obtenção de uma mistura homogénea.

Por estas razões, decidiu-se mudar um pouco a abordagem experimental, com o intuito de se melhorarem os resultados em termos de mistura e agregação dos materiais. Para além disto, a moagem com posterior separação por classes de granulometrias, algumas das quais tão finas quanto as que foram testadas na presente série experimental, parece também não ser exequível, se pensarmos em aplicar a técnica num processo de grande escala, razão porque também se decidiu mudar o método de trabalho a este nível. Admite-se também que as temperaturas de operação utilizadas também contribuíram, por serem demasiado baixas, para os maus resultados obtidos nesta série.

Por estes motivos, não foi realizado o ensaio de confirmação por se considerar que não iria acrescentar valor às conclusões tiradas até aqui. Pelas mesmas razões também não foi efectuado nenhum outro tratamento estatístico dos dados.

3.2.4 CONCLUSÕES

Dada a deficiente agregação dos materiais nos provetes produzidos nesta série de experiências deve concluir-se que a abordagem experimental utilizada até aqui apresenta problemas de operacionalidade. Decidiu-se, por isso, modificar o procedimento para a preparação das matérias-primas até então utilizado. Assim, nas próximas séries de experiências os materiais vão ser moídos (no moinho Retch com a grelha de 4,0 mm) e vão ser utilizados tal qual, sem que se proceda à separação destes por classes granulométricas definidas (diâmetros médios fixados). Pensa-se que desta forma a técnica estará mais próxima daquilo que será um processo de grande escala e irão verificar-se poupanças ao nível energético pois não haverá necessidade de efectuar moagens demoradas para obter quantidades significativas de materiais com diâmetros médios menores. Supõe-se também que, ao usar os materiais com tamanhos e distribuições de tamanhos semelhantes, se poderão obter melhores resultados em termos de mistura e agregação destes. Posto isto, as distribuições granulométricas das matérias-primas vão ser determinadas, mas não vão ser consideradas como factores no planeamento das próximas experiências. Irá ser averiguada a influência dos outros quatro factores (composição da mistura, temperatura de operação, tempo de residência em estufa e pressão aplicada na moldação).

3.3 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 3

3.3.1 PLANEAMENTO

Na sequência dos resultados obtidos na série anterior decidiu-se mudar um pouco a abordagem utilizada. Vislumbrou-se que a influência fundamental na resistência à compressão era devida essencialmente à estrutura rígida não fusível e ao seu grau de empacotamento, neste caso ao PET. Assim, realizaram-se alguns ensaios prévios com o intuito de verificar se, em termos de empacotamento das partículas, os resultados são semelhantes substituindo o PET por igual volume de outros materiais com o mesmo diâmetro médio. Substituiu-se o PET por areia, serrim, PVC e $CaCO_3$. Após fusão, os provetes obtidos apresentaram de facto o mesmo aspecto, tendo-se verificado, no entanto, alguma diferença ao nível do empacotamento, o que poderia contradizer o pressuposto anterior. A Tabela 3.21 resume os volumes totais das misturas antes da fusão.

Tabela 3.21 – Volumes totais da mistura antes da fusão

Material adicionado	Volume total da mistura antes da fusão (ml)
PET	98
Areia	100
PVC	96
CaCO3	84
Serrim	88

A Figura 3.8 ilustra os provetes obtidos com os materiais referidos. As condições utilizadas para produzir estes provetes foram as correspondentes ao óptimo da série 1 (composição: 25% de poliolefinas; temperatura de operação: 190ºC; tempo de residência em estufa: 45 min; pressão: 140 bar).

Figura 3.8 – Provetes obtidos pela substituição do PET por areia, PVC, serrim e $CaCO_3$

As respectivas características e tensões de compressão a 4% de extensão apresentam-se na Tabela 3.22.

Tabela 3.22 – Massa e dimensões dos provetes produzidos com areia, PVC, $CaCO_3$ e serrim, para avaliar o grau de empacotamento e resistência à compressão

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	σ_4 (kPa)
PET	50,3	25,2	49,3	16007
Areia	66,1	26,2	49,9	11021
PVC	41,1	23,6	49,3	2656
$CaCO_3$	51,3	23,9	49,3	6496
Serrim	35,7	23,3	49,4	3216

Apenas no caso da areia se verificou, simultaneamente, empacotamento e resistência à compressão semelhantes aos do PET. No caso do serrim e do $CaCO_3$ o empacotamento foi bastante inferior, mas as resistências à compressão não foram superiores por esse motivo. No entanto, suspeita-se que nestes casos, a perda de propriedades, não está relacionada com o empacotamento em si, mas sim com as propriedades físicas dos materiais. Assim, e tendo em linha de conta o resultado obtido com o provete de areia, assumiu-se como válida a hipótese inicial. Admite-se então, que a melhoria da resistência à compressão se obtém, não só pela escolha dos materiais dos diversos componentes, mas também através da melhoria do empacotamento, visando a minimização do volume de vazios e a maior densidade do empilhamento das partículas. Assim, a "mistura óptima" será aquela que, condicionada pela distribuição granulométrica dos diversos componentes presentes na mistura, os combina em quantidades tais que não é possível obter menor volume de vazios.

Nas séries de experiências anteriores a percentagem de PS e PET nas misturas foi sempre igual, o que poderá não corresponder à melhor opção. Com o propósito de obter a composição da mistura correspondente ao máximo empacotamento, foram realizadas algumas séries de ensaios, utilizando factoriais completos de nove experiências, variando, por exemplo, a proporção relativa de PS e PET nas misturas. (ver ponto C.2 do anexo C).
Desta forma, para cada composição, definida em termos de percentagem de poliolefinas, foi possível obter as proporções de cada material na mistura que conduziram ao máximo empacotamento.

Como resultado das duas séries de experiências anteriores eliminaram-se do estudo os factores correspondentes às diversas granulometrias dos materiais, fixando como factores a analisar nesta série experimental os outros quatro factores inicialmente considerados (composição da mistura, temperatura de operação, tempo de residência em estufa e pressão na moldação).

Os níveis definidos para estes factores estão resumidos na Tabela 3.23. Tal como já foi referido, relativamente à composição, partiu-se da percentagem óptima de poliolefinas identificada na série 1 e obtiveram-se as proporções dos materiais apresentadas na Tabela 3.24, para uma amostra com 50 g, de acordo com o descrito no anexo C. Relativamente às temperaturas de operação testadas na série de experiências 2, considerou-se, face aos maus resultados obtidos, que possivelmente foram demasiado baixas, razão pela qual se definiu para a temperatura os níveis inicialmente estudados. Relativamente aos tempos de residência em estufa concluiu-se, na série 1, que os melhores resultados eram obtidos para tempos mais elevados razão pela qual se decidiu fixar os limites para o tempo nos mesmos níveis definidos na série de experiências 2. Relativamente à pressão aplicada na moldação, partiu-se das condições experimentais iniciais, mas como havia lugar para estudar mais um nível, decidiu-se avaliar os resultados aumentando a região experimental da pressão para um nível mais elevado (até porque os resultados da série 1 apontavam para melhores valores de resistência à compressão para a pressão mais elevada).

Tabela 3.23 - Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 3

				Níveis		
Nº	**Nome do factor**	**Código**	**Unidade**	**1**	**2**	**3**
1	Composição	C	%	20	25	30
2	Temperatura	T	ºC	190	210	230
3	Tempo de residência em estufa	t	min	30	45	60
4	Pressão	P	bar	70	140	210

Tabela 3.24 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 3

Material/Composição	C1=20%		C2=25%		C3=30%	
PEBD	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PEAD	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PP	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PS	10%	5 g	10%	5 g	10%	5 g
PET	60%	30 g	60%	30 g	55%	27,5 g
PVC	10%	5 g	5%	2,5 g	5%	2,5 g

Mais uma vez, porque vão ser avaliados quatro factores se usou a matriz L9, esquematizada na Tabela 3.25.

Tabela 3.25 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 3

Ensaio nº	1	2	3	4
	Composição	Temperatura	Tempo	Pressão
1	20	190	30	70
2	20	210	45	140
3	20	230	60	210
4	25	190	45	210
5	25	210	60	70
6	25	230	30	140
7	30	190	60	140
8	30	210	30	210
9	30	230	45	70

Apesar de nesta série experimental a preparação das matérias-primas ter consistido apenas na moagem, não se efectuando segregação dos materiais por classes de tamanhos, foram determinadas as suas distribuições granulométricas por se considerar que estas podem condicionar os resultados. Apresentam-se no anexo D as curvas granulométricas dos polímeros virgens utilizados na série de experiências 3.

3.3.2 OS PROVETES

Na Tabela 3.26 apresenta-se a caracterização dimensional dos provetes da série de experiências 3., designando-se por a e b a seguir ao nº de cada provete, as réplicas realizadas.

Tabela 3.26 – Massa e dimensões dos provetes da série de experiências 3

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
3.1a	49,5	26,16	49,51
3.1b	49,3	26,32	49,28
3.2a	50,2	23,17	49,36
3.2b	50,2	23,64	49,92
3.3a	49,7	23,32	49,56
3.3b	49,9	22,98	49,68
3.4a	49,9	24,5	49,25
3.4b	49,9	23,5	49,57
3.5a	49,9	23,16	49,48
3.5b	49,6	23,18	49,55
3.6a	50,0	23,27	48,99
3.6b	49,1	23,47	49,36
3.7a	49,9	24,78	49,36
3.7b	50,0	23,66	49,56
3.8a	50,0	24,53	49,19
3.8b	50,0	23,88	49,37
3.9a	49,9	23,86	49,54
3.9b	49,9	23,87	49,69

Nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11 apresentam-se algumas imagens dos provetes produzidos nesta série de experiências.

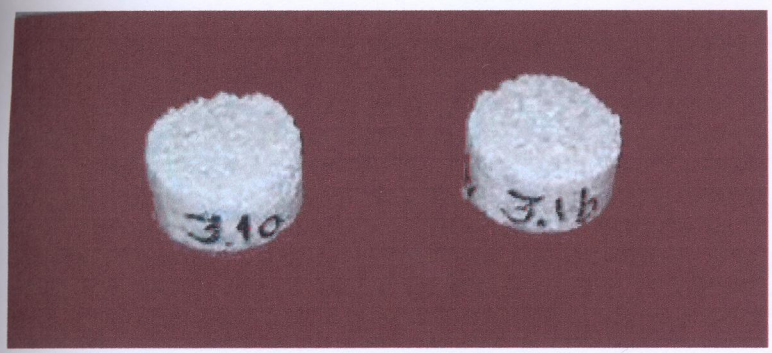


Figura 3.9 – Provetes 1 da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão.

Figura 3.10 – Provetes 3 da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão.

Figura 3.11 – Conjunto dos provetes da série de experiências 3, antes do ensaio de compressão.

As figuras anteriores ilustram bem a melhoria obtida nos resultados, constatada até este ponto, apenas visualmente. A agregação melhorou bastante em relação à série de experiências 2. Mais uma vez se verifica que os provetes fundidos a 230ºC e que permaneceram mais tempo em estufa (nesta série, 60 min), como é o caso dos provetes 3 na Figura 3.10, apresentam tendência para a carbonização de alguns materiais, o que é bem visível pelo seu aspecto amarelado. O melhor empacotamento conseguido fez diminuir a espessura dos provetes, que nesta série de experiências se fixou sempre abaixo de 25 mm, com a excepção dos provetes 1 que apresentam espessuras da ordem dos 26 mm.

3.3.3 RESULTADOS

A Tabela 3.27 apresenta os resultados obtidos para as experiências apresentadas anteriormente, em que cada ensaio foi replicado uma vez. Apresenta ainda os valores médios da variável de resposta, $\overline{\sigma_4}$, e os de S/R_{MeM} calculados pela equação (2.4).

Tabela 3.27 - Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 3

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	S/R_{MeM} σ_4 (dB)
1	1,368	1,267	1,317	62,38
2	8,898	5,782	7,340	76,72
3	5,121	10,30	7,713	76,24
4	6,731	7,490	7,110	77,00
5	11,13	8,245	9,687	79,43
6	11,37	7,211	9,289	78,70
7	7,279	13,13	10,20	79,09
8	6,346	10,47	8,408	77,70
9	8,449	10,04	9,242	79,22

3.3.3.1 Análise de variância

Mais uma vez não é possível utilizar o método ANOVA tendo em conta o índice S/R para avaliar a significância do modelo, por não haver graus de liberdade suficientes. O mesmo acontece se tentarmos efectuar os testes individuais aos factores do estudo, também com base na razão sinal/ruído. Apesar disso, é possível calcular as contribuições relativas de cada factor para a variação que ocorre em S/R (Tabela 3.28).

Tabela 3.28 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 3

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	P (%) (***)
Composição	91,121	2	45,561	39,9
Temperatura	53,705	2	26,853	23,5
Tempo	51,037	2	25,519	22,3
Pressão	32,527	2	16,264	14,2
Erro	0	0	---	
Total	228,390	8		

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) - Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.17)

As contribuições de cada factor para a variação total estão razoavelmente bem distribuídas nesta série de experiências. O factor composição é o que apresenta maior contribuição (cerca de 39,9% do total) sendo seguido respectivamente, e por esta ordem, pela temperatura, tempo de residência em estufa e pressão com 23,5%, 22,3% e 14,2%, respectivamente.
A possibilidade de combinar a soma dos quadrados do factor com menor influência com a soma dos quadrados do erro (*pooling* do factor menos influente) também não é aplicável pois não se verifica a condição necessária, ou seja, $SS_{pressão}$ (menor SS) é maior que 10% do $SS_{composição}$ (maior SS). Seria portanto arriscado efectuar o *pooling* da pressão pois poder-se-ia estar a retirar da análise um factor significativo.

A análise dos resultados foi portanto efectuada sem o cálculo da razão sinal/ruído. O tratamento dos dados foi efectuado com a aplicação *JMP* na opção crivagem de factores (*screening design*), que trata as réplicas como observações independentes. Desta forma, há graus de liberdade suficientes quer para avaliar a significância do

modelo, quer para avaliar se os vários factores do estudo são ou não estatisticamente significativos.

Os dados podem ser apresentados de forma resumida na Tabela 3.29.

Tabela 3.29 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 3

Ensaio	1	2	3	4	σ_4 x10^{-3}
	Composição	Temperatura	Tempo	Pressão	
3.1a	20	190	30	70	1,368
3.1b	20	190	30	70	1,267
3.2a	20	210	45	140	8,898
3.2b	20	210	45	140	5,782
3.3a	20	230	60	210	5,121
3.3b	20	230	60	210	10,30
3.4a	25	190	45	210	6,731
3.4b	25	190	45	210	7,490
3.5a	25	210	60	70	11,13
3.5b	25	210	60	70	8,245
3.6a	25	230	30	140	11,37
3.6b	25	230	30	140	7,211
3.7a	30	190	60	140	7,279
3.7b	30	190	60	140	13,13
3.8a	30	210	30	210	6,346
3.8b	30	210	30	210	10,47
3.9a	30	230	45	70	8,449
3.9b	30	230	45	70	10,04

Os resultados obtidos para a análise de variância com *a* aplicação *JMP*, nesta opção, foram os seguintes:

Tabela 3.30 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 3

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (*)	Razão F (*)	*P-value* (*)
Modelo	113460102	8	14182513	2,1905	0,1321
Erro	58270644	9	6474516		
Total	171730746	17			

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

O modelo que serve de base a este teste é o apresentado na equação (2.18), que para este caso se pode escrever como:

$$\sigma_4 = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 T + \beta_3 t + \beta_4 + \varepsilon \qquad (3.2)$$

Nos resultados apresentados na tabela anterior testa-se a significância do modelo no seu todo, testando-se a hipótese de que todos os parâmetros β_i são nulos (H_0), contra a hipótese de que pelo menos um deles é diferente de zero (H_1).
Tendo em conta que *p-value* >0,05 a evidência estatística disponível não permite rejeitar a hipótese nula, pelo que, pode afirmar-se que, tendo por base este modelo, nenhum dos factores explica a variação em torno da média da amostra.
Conclusões semelhantes são tiradas se analisarmos a significância de cada factor em particular.

A tabela ANOVA para este caso seria:

Tabela 3.31 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 3

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	Razão F (*)	*P-value* (*)	P (%) (***)
Composição	50999158	2	25499579	3,938	0,0591	22,2
Temperatura	23295245	2	11647623	1,799	0,2202	6,0
Tempo	24658280	2	12329140	1,904	0,2043	6,8
Pressão	14507419	2	7253710	1,120	0,3677	0,9
Erro	58270644	9	6474516			64,1
Total	171730746	17				

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) – Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.16)

Verifica-se que o valor de *p-value* é superior a 0,05 para todos os factores do estudo. No entanto, para o caso da composição o *p-value* (0,0591) está muito próximo do crítico pelo que, neste caso, existirão algumas dúvidas quanto ao facto de o factor ser ou não significativo. Todos os outros podem ser considerados como não significativos uma vez que a evidência estatística disponível não permite rejeitar as hipóteses nulas (β para cada factor iguais a zero, contra a hipótese de que pelo menos um desses β é diferente de zero).
As percentagens de contribuição de cada factor para a variação que ocorreu na variável σ_4 são também apresentadas na tabela anterior. Pode constatar-se que, dos factores incluídos no estudo, é a composição que se destaca, contribuindo com 22,2% para a variação total. Os restantes factores, temperatura de operação, tempo de residência em estufa e pressão apresentam valores bastante menores, respectivamente, 6,0, 6,8 e 0,9%. A maior percentagem é, portanto, a correspondente ao erro aleatório, percentagem esta muito elevada (64,1%). De facto, se analisarmos os valores apresentados na Tabela 3.27 verificamos existirem grandes diferenças entre os valores de tensão de compressão obtidos para a réplica

b e para a experiência original a, que originam desvios muito elevados. Estes desvios poderão ser uma explicação para o valor da percentagem referida para o termo do erro. De referir também, que os grandes desvios acontecem aleatoriamente e não estão associados a nenhuma condição experimental particular. Perante este facto, é de supor que os desvios estejam relacionados com as características dos materiais (neste caso, grânulos) que originam condições de mistura piores e mais difíceis de reproduzir.

Uma outra possibilidade, para explicar estes resultados seria a de não estarem a ser considerados no estudo outros factores eventualmente mais significativos que estes. No entanto, tendo em conta que a região experimental da série de experiências 1 era próxima desta, e que nesse caso alguns destes factores eram estatisticamente significativos, a hipótese de falta de reprodutibilidade das condições de ensaio, com consequentes desvios nas experiências realizadas nas mesmas condições e aumento do erro aleatório pode considerar-se como sendo uma explicação mais lógica.

3.3.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores

A média das observações por nível para cada factor é apresentada na Tabela 3.32. Todos os valores apresentados foram extraídos do relatório da aplicação *JMP*, sendo calculados com base na equação (2.9).

Tabela 3.32 – Média das observações por nível, na série de experiências 3

Níveis dos factores	σ_4 x10^{-3} (*) (kPa)	S/R (*) (dB)
COMPOSIÇÃO		
Nível 1	5,457	71,78
Nível 2	8,695	78,38
Nível 3	9,285	78,67
TEMPERATURA		
Nível 1	6,211	72,82
Nível 2	8,478	77,95
Nível 3	8,748	78,05
TEMPO de RESIDÊNCIA		
Nível 1	6,338	72,93
Nível 2	7,898	77,65
Nível 3	9,202	78,25
PRESSÃO		
Nível 1	6,749	73,68
Nível 2	8,945	78,17
Nível 3	7,744	76,98

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

Na Figura 3.12 são apresentadas as médias por nível listadas na tabela anterior.

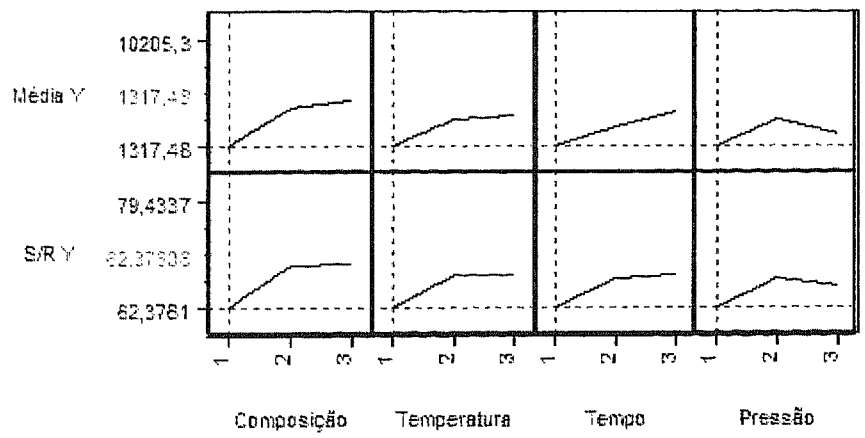


Figura 3.12 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R σ_4, na série de experiências 3

De seguida são apresentadas as curvas de interacção dos factores de estudo na série de experiências 3 (Figura 3.13).

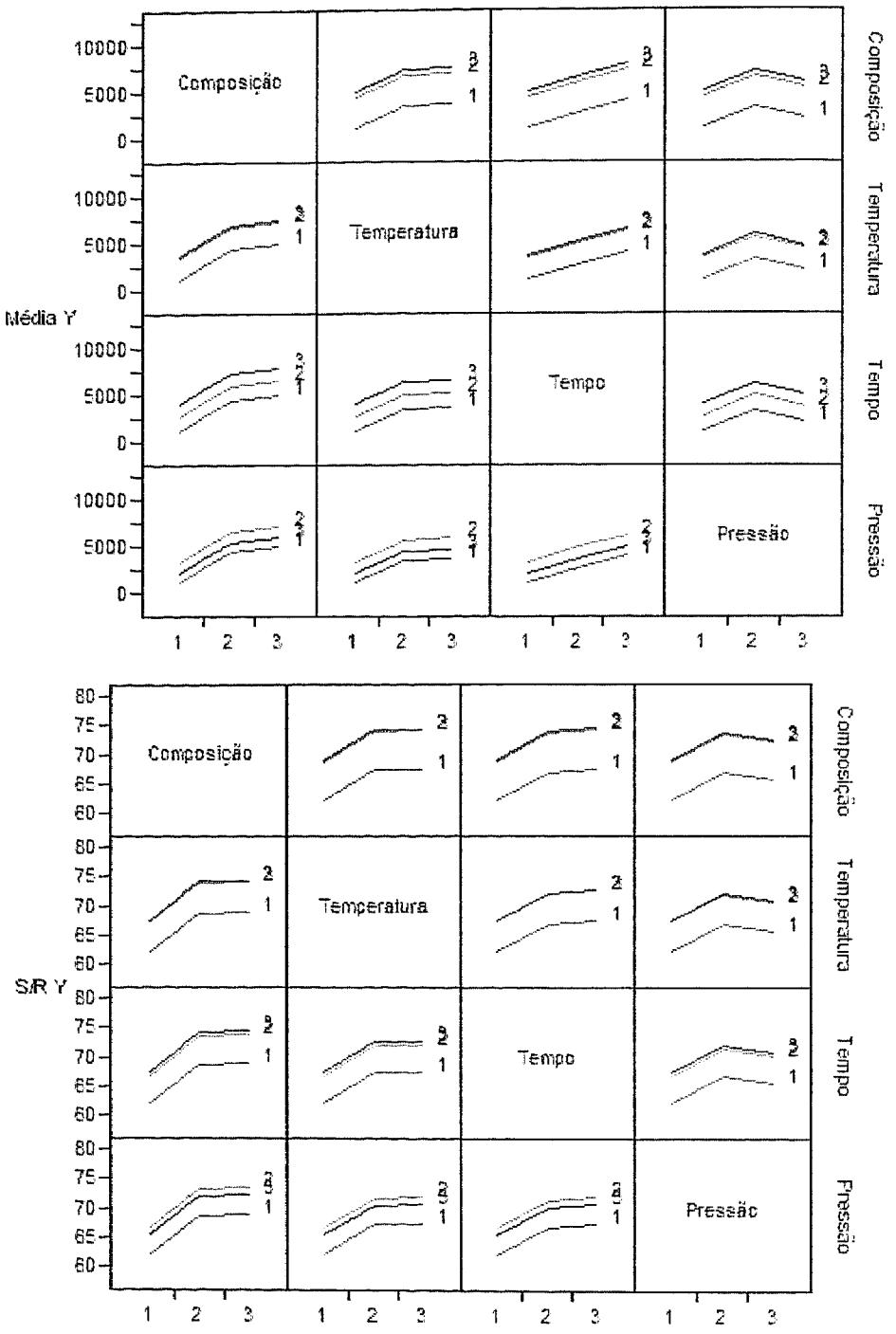


Figura 3.13 – Interacção dos parâmetros da série de experiências 3

Novamente não são de referir interacções significativas, tendo em conta o paralelismo das linhas apresentadas.

Resumidamente, tendo em conta as figuras anteriores e a Tabela 3.32, verifica-se que a resistência à compressão aumenta com o aumento da percentagem de poliolefinas na mistura, da temperatura de operação e do tempo de residência em estufa. No caso da pressão de moldação, há um nível a partir do qual o seu aumento faz com que a resistência à compressão diminua.

Portanto, pode dizer-se que:

- o aumento da percentagem de poliolefinas de 20 para 30% provoca um aumento da resistência à compressão de 70%;
- o aumento da temperatura de operação de 190 para 230 ºC provoca um aumento da resistência à compressão de 41%;
- o aumento do tempo de residência em estufa de 30 para 60 min faz aumentar a resistência à compressão em 45%;
- o aumento da pressão na moldação de 70 para 140 bar provoca um aumento da resistência à compressão de 33%. No entanto, o aumento da pressão de 140 para 210 bar faz com que aquela resistência decresça em 13%.

A influência dos parâmetros individuais na variação da resposta está ilustrada na Figura 3.12. É possível ter alguma confiança nas conclusões que acabamos de retirar pois a tendência das curvas de valor médio de resposta tendo em conta o índice S/R é semelhante à das mesmas curvas tendo em conta $\overline{\sigma_4}$.

Os níveis óptimos encontrados para os quatro factores estudados são os da Tabela 3.33.

Tabela 3.33 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 3

Parâmetros	C	T	t	P
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta a média de σ_4	3	3	3	2
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta o índice S/R	3	3	3	2

Como se vê são os mesmos, quer seja considerado o valor médio da resposta, quer o índice S/R.

Tabela 3.34 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 3

Parâmetros	C (%)	T (ºC)	t (min)	P (bar)
Valores dos factores nos níveis óptimos	30	230	60	140

De acordo com o definido nas equações (2.19) a (2.22) e com os resultados apresentados é possível estimar o valor óptimo da tensão de compressão a 4% de extensão, para 95% de confiança. Os resultados relevantes são apresentados na Tabela 3.35.

Tabela 3.35 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para a opção de crivagem de factores – série de experiências 3

σ_{opt} x10^{-3} kPa	Ne	r	F(1,9)	IC.10^{-3}	Limites de confiança para σ_4 x10^{-3}	Limites de confiança para S/R
12,74	2	2	5,12	5,758	[6,985; 18,50]	[76,88; 85,34]

Foi novamente obtido um intervalo de confiança para σ_4 bastante largo que se justifica pelo facto da variação não explicada ser neste caso muito elevada.
Para verificar as previsões encontradas realizou-se também o ensaio de confirmação. A tabela seguinte resume os resultados deste ensaio.

Tabela 3.36 – Tensão de compressão a 4% de extensão para o ensaio de confirmação da série de experiências 3

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	S/R_{MeM} σ_4 (dB)
Experiência de confirmação	10,94	11,53	11,24	81,00

Da análise das tabelas anteriores é visível que os resultados obtidos no ensaio de confirmação estão dentro dos limites de confiança estimados. É também de referir que a optimização parece ter sido realmente conseguida, dado que a tensão de compressão no ensaio de confirmação é superior a todos os valores obtidos em todos os ensaios da série 3.

3.3.4 CONCLUSÕES

Tendo em conta os resultados obtidos, apenas a composição da mistura poderá ser considerada estatisticamente significativa, na região experimental estudada. No entanto, mesmo este factor apresenta um *p-value* pouco superior a 0,05, estando por isso muito próximo da região crítica. Relativamente aos outros factores estudados, nenhum pode ser considerado estatisticamente significativo. A variação na resposta deve-se fundamentalmente ao erro aleatório. Indicativo desta ocorrência é o desvio relativo dos resultados da réplica em relação aos do ensaio original, que poderão dever-se à falta de regularidade das condições de mistura devido às características dos materiais.

Apesar do que antes foi referido conseguiu-se, mesmo assim, melhorar os resultados na região experimental estudada. Para tal as condições óptimas identificadas foram as seguintes:

- composição: 30% de poliolefinas, 10% de PS, 55% de PET e 5% de PVC;
- temperatura de operação: 230 ^{o}C;
- tempo de residência em estufa: 60 min;
- pressão na moldação: 140 bar.

A melhoria conseguida parece indicar o sucesso da metodologia aplicada, pelo que, atendendo ao objectivo de estudar a reciclagem mecânica de misturas de resíduos, os próximos ensaios prosseguirão com estes materiais.

CAPÍTULO 4

EXPERIÊNCIAS COM RESÍDUOS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 4

4.1.1 PLANEAMENTO

O planeamento desta série de experiências foi semelhante ao da anterior. A única diferença consistiu na mudança dos materiais que desta vez não são polímeros virgens, mas sim resíduos (todas as outras condições se mantiveram).

Os pressupostos para a definição dos diversos factores e seus níveis foram os mesmos referidos no planeamento da série de experiências 3. Dado que as características dos resíduos são bastante diferentes das dos granulados virgens foram realizados ensaios de empacotamento de forma a obter a mistura de máximo empacotamento. Pormenores sobre estes ensaios são apresentados no ponto C.3 do anexo C. Deles resultaram os níveis para a composição das misturas a estudar na série 4 de experiências. Relativamente aos outros factores, a escolha dos diversos níveis foi a mesma da série de experiências 3. Assim, os factores e os seus níveis na série de experiências 4 são os apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 4

				Níveis		
Nº	**Nome do factor**	**Código**	**Unidade**	**1**	**2**	**3**
1	Composição	C	%	20	25	30
2	Temperatura	T	ºC	190	210	230
3	Tempo de residência em estufa	t	min	30	45	60
4	Pressão	P	bar	70	140	210

As proporções de cada material nas misturas, numa amostra com 50 g são as apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 4

Material/Composição	**C1=20%**		**C2=25%**		**C3=30%**	
PEBD	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PEAD	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PP	6,7%	3,35 g	8,3%	4,15 g	10%	5 g
PS	10%	5 g	10%	5 g	10%	5 g
PET	65%	30 g	60%	30 g	55%	27,5 g
PVC	5%	2,5 g	5%	2,5 g	5%	2,5 g

Foi usada a matriz L9 da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Matriz L9 utilizada no planeamento das experiências da série 4

Ensaio nº	1	2	3	4
	Composição	Temperatura	tempo	Pressão
1	20	190	30	70
2	20	210	45	140
3	20	230	60	210
4	25	190	45	210
5	25	210	60	70
6	25	230	30	140
7	30	190	60	140
8	30	210	30	210
9	30	230	45	70

Nesta série de experiências os materiais sofreram um processo de redução de calibre e foram utilizados, sem selecção de classes granulométricas, logo que se obtiveram as quantidades necessárias para prosseguir o trabalho. No anexo E apresentam-se as curvas granulométricas dos materiais usados.

4.1.2 OS PROVETES

A tabela seguinte resume algumas das características dos provetes da série de experiências 4, respectivamente a sua massa e dimensões. As notações a e b referem-se às réplicas de cada experiência.

Tabela 4.4 – Massa e dimensões dos provetes na série de experiências 4

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
4.1a	49,6	30,67	49,81
4.1b	50,1	28,18	49,82
4.2a	49,9	28,67	49,72
4.2b	50,1	27,98	49,61
4.3a	50,4	26,97	49,77
4.3b	49,8	25,34	49,63
4.4a	50,4	26,81	49,89
4.4b	50,3	29,07	49,59
4.5a	50,3	25,64	49,70
4.5b	50,5	25,28	49,71
4.6a	49,7	26,26	49,75
4.6b	49,6	24,87	50,10
4.7a	50,0	25,47	49,74
4.7b	50,2	25,34	49,83
4.8a	49,9	27,62	49,45
4.8b	45,0	29,43	49,33
4.9a	49,8	25,07	49,71
4.9b	49,5	24,72	49,57

As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam algumas imagens dos provetes obtidos.

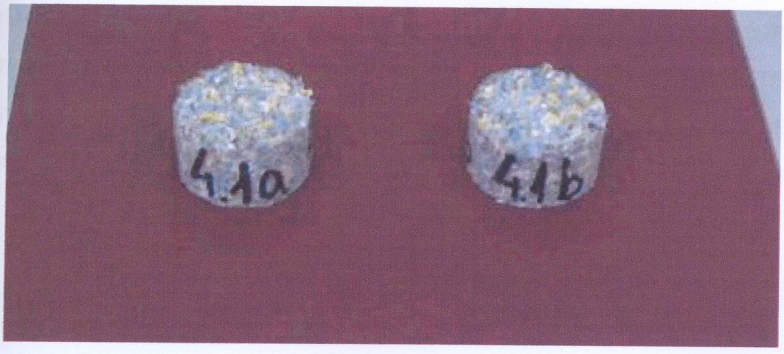


Figura 4.1 – Provetes 1 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão

Figura 4.2 – Provetes 3 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão

Figura 4.3 – Provetes 5 da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão

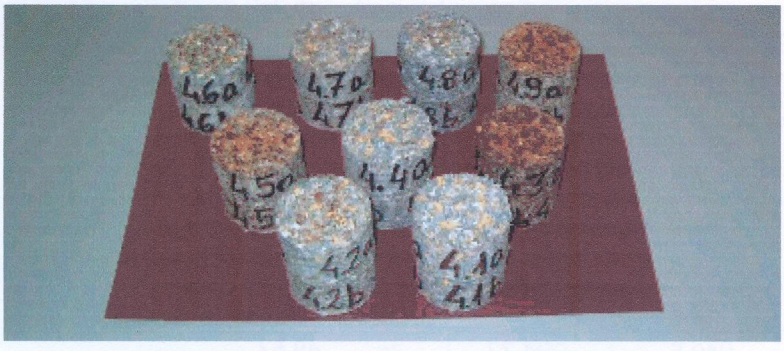


Figura 4.4 – Conjunto de provetes da série de experiências 4, antes do ensaio de compressão

Os provetes da série 4 apresentam de uma maneira geral boa agregação dos materiais, perceptivelmente melhor do que a da série 3 nas mesmas condições. Os provetes produzidos à temperatura de 230ºC e com maior tempo de residência em estufa manifestam tendência a carbonizar. Todos os provetes são de espessura inferior a 30 mm, com a excepção do provete 1 que excede ligeiramente este valor.

4.1.3 RESULTADOS

Os resultados obtidos nesta série de experiências com resíduos foram os que a seguir se apresentam (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Tensão de compressão a 4% de extensão para a série de experiências 4

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	$S/R_{MeM}\ \sigma_4$ (dB)
1	2,963	3,639	3,301	70,24
2	3,240	3,355	3,298	70,36
3	5,956	7,943	6,950	76,57
4	5,557	3,410	4,484	72,28
5	9,404	8,924	9,165	79,23
6	4,934	5,779	5,356	74,50
7	7,623	8,406	8,015	78,05
8	5,095	2,694	3,895	70,55
9	11,29	11,73	11,51	81,22

4.1.3.1 Análise de variância

Novamente, por falta de graus de liberdade, não foi possível efectuar a ANOVA tendo por base o índice S/R, para testar a significância do modelo global. Apenas é possível calcular as contribuições relativas de cada factor para a variação que ocorre na resposta S/R (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total od índice S/R – série de experiências 4

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	P (%) (***)
Composição	28,047	2	14,024	20,1
Temperatura	31,680	2	15,840	22,7
Tempo	57,601	2	28,801	41,3
Pressão	22,254	2	11,127	15,9
Erro	0	0	---	
Total	139,582	8		

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) – Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.17)

Neste caso, é o factor tempo que apresenta a maior contribuição para a variação total da resposta (41,3% do total), seguido pelos factores temperatura (22,7% do total), composição (20,1% do total) e finalmente pela pressão (15,9% do total).

Foi novamente utilizado o método de crivagem de factores para fazer a análise estatística dos dados. A matriz L9 desta opção é a que a se apresenta na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 4

Ensaio	1	2	3	4	σ_4 x10^{-3}
	Composição	Temperatura	Tempo	Pressão	
4.1a	20	190	30	70	2,963
4.1b	20	190	30	70	3,639
4.2a	20	210	45	140	3,240
4.2b	20	210	45	140	3,355
4.3a	20	230	60	210	5,956
4.3b	20	230	60	210	7,943
4.4a	25	190	45	210	5,557
4.4b	25	190	45	210	3,410
4.5a	25	210	60	70	9,404
4.5b	25	210	60	70	8,924
4.6a	25	230	30	140	4,934
4.6b	25	230	30	140	5,779
4.7a	30	190	60	140	7,623
4.7b	30	190	60	140	8,406
4.8a	30	210	30	210	5,095
4.8b	30	210	30	210	2,694
4.9a	30	230	45	70	11,29
4.9b	30	230	45	70	11,73

A tabela ANOVA resultante do tratamento dos dados nesta opção é a apresentada a seguir:

Tabela 4.8 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 4

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (*)	Razão F (*)	*P-value* (*)
Modelo	133274309	8	16659289	18,123	0,0001
Erro	8273235	9	919248		
Total	141547545	17			

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

Mais uma vez o modelo subjacente ao teste é o apresentado de forma genérica pela equação (2.18).

Tendo em conta que *p-value* é 0,0001 (menor que 0,05), a evidência estatística disponível permite rejeitar a hipótese nula, ou seja, pelo menos um dos factores do estudo explica a variação verificada na variável de resposta, tendo por base o modelo referido.

Para avaliar qual ou quais dos parâmetros são significativos, podem realizar-se testes individuais os factores. A tabela ANOVA por factor para esta série de experiências é:

Tabela 4.9 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 4

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	Razão F (*)	*P-value* (*)	P (%) (***)
Composição	32599521	2	16299761	17,731	0,0008	21,7
Temperatura	26717163	2	13358582	14,532	0,0015	17,6
Tempo	45073529	2	22536765	24,517	0,0002	30,5
Pressão	28884096	2	14442048	15,711	0,0012	19,1
Erro	8273235	9	919248			11,0
Total	141547545	17				

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) – Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.16)

Verificamos que para todos os factores, *p-value* é menor que 0,05, pelo que a evidência estatística disponível rejeita as hipóteses nulas, ou seja, a variação verificada na variável de resposta é explicada neste caso por todos os factores do estudo (composição da mistura, temperatura de operação, tempo de residência em estufa e pressão são estatisticamente significativos).

Estes resultados são muito diferentes dos obtidos nas experiências realizadas com granulados virgens nas mesmas condições (série de experiências 3). Nesta série de experiências todos os factores são estatisticamente significativos ao passo que na anterior apenas a composição da mistura podia ser assim considerada, ainda que com algum cuidado. Na série 3 a grande contribuição para a variação de σ_4 era devida ao erro aleatório. Na presente série de experiências a influência devida ao erro é apenas de 11% (Tabela 4.9), em oposição à mesma influência na série 3, em que a contribuição do erro foi de cerca de 64% (Tabela 3.31). Uma das explicações apontadas na discussão dos resultados da série 3 para uma influência tão grande do erro na variação da resposta foi o facto de não se conseguir reproduzir totalmente as condições experimentais entre cada ensaio e a sua réplica (em termos de mistura). No caso da presente série, realizada nas mesmas condições que a anterior, os desvios verificados entre os resultados das réplicas b e dos ensaios a são, de um modo geral, inferiores aos da série 3. Pode, portanto, dizer-se que neste caso se conseguiu melhor reprodutibilidade das condições de ensaio. Uma explicação possível para este facto poderá ser a grande diferença entre os materiais. No caso dos polímeros virgens, as partículas eram de geometria mais esférica, pelo que, a mistura resultante era mais compacta. No caso dos resíduos, a

geometria das partículas, após redução do calibre é muito diferente da dos polímeros virgens, pelo que a mistura obtida é menos compacta e por isso mais porosa, o que facilita a distribuição dos diferentes materiais (melhor distribuição dos componentes da mistura). De notar ainda que, os maiores desvios na série de experiências 4 se verificaram para o nível mais alto de pressão de moldação (210 bar), o que reforça a ideia de que neste caso tais desvios não aconteceram aleatoriamente, mas estavam relacionados com uma condição operatória que pode ser considerada extrema.

4.1.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores

A média das observações por nível para cada factor é apresentada na Tabela 4.10. Todos os valores apresentados foram extraídos do relatório da aplicação *JMP*, podendo porém ser calculados com base na equação (2.9).

Tabela 4.10 – Média das observações por nível, na série de experiências 4

Níveis dos parâmetros	σ_4 x10^{-3} (*) (kPa)	S/R (*) (dB)
COMPOSIÇÃO		
Nível 1	4,516	72,39
Nível 2	6,335	75,34
Nível 3	7,806	76,60
TEMPERATURA		
Nível 1	5,267	73,52
Nível 2	5,452	73,38
Nível 3	7,939	77,43
TEMPO de RESIDÊNCIA		
Nível 1	4,184	71,76
Nível 2	6,430	74,62
Nível 3	8,043	77,95
PRESSÃO		
Nível 1	7,992	76,90
Nível 2	5,556	74,30
Nível 3	5,109	73,13

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

Na figura seguinte são apresentadas as médias das observações por nível resumidas na tabela anterior.

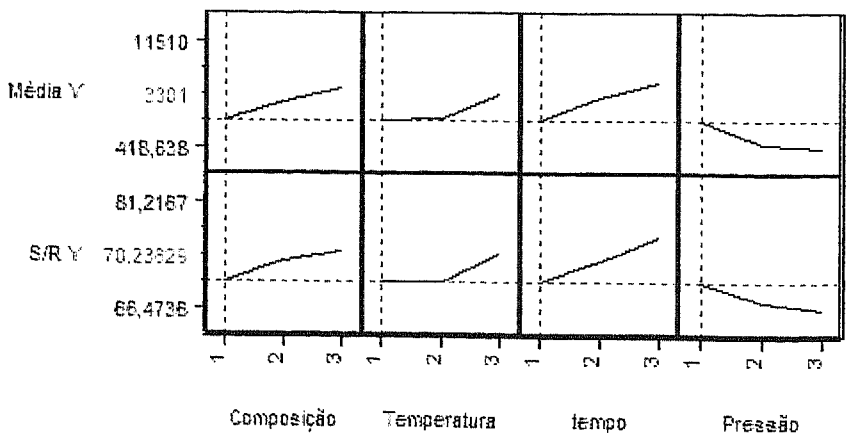


Figura 4.5 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R, na série de experiências 4

Na Figura 4.6 são apresentados os gráficos de interacção dos factores da série de experiências 4.

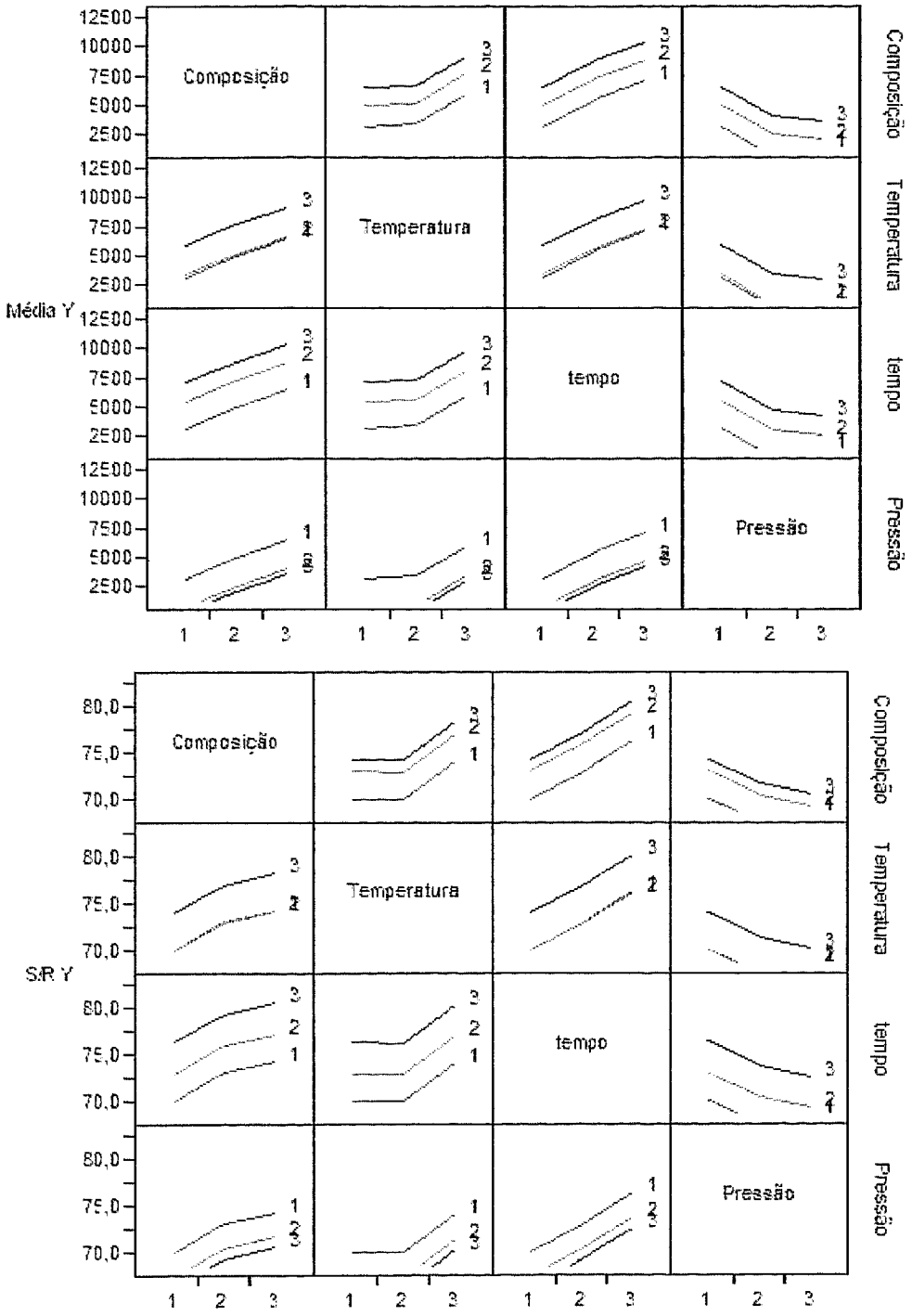


Figura 4.6 – Interacção dos factores da série de experiências 4

Tal como nas séries anteriores não são de registar interacções significativas entre os parâmetros do estudo.

Tendo em conta o apresentado nas figuras anteriores pode afirmar-se que a resistência à compressão aumenta com o aumento da percentagem de poliolefinas na mistura, da temperatura de operação e do tempo de residência em estufa e decresce com o aumento da pressão aplicada na moldação.
Pode ainda dizer-se que:

- aumentando a percentagem de poliolefinas de 20 para 30% se verifica um aumento da resistência à compressão de cerca de 73%;
- o aumento da temperatura de 190 para 230 ºC provoca um aumento da resistência à compressão de cerca de 51%;
- o aumento do tempo de residência em estufa de 30 para 60 min faz aumentar a resistência à compressão em 92%;
- o aumento da pressão aplicada na moldação de 70 para 210 bar provoca um decréscimo na resistência à compressão de 36%.

Estes resultados, obtidos com resíduos, em termos da tendência geral de variação da variável de resposta, são muito semelhantes aos resultados obtidos na série de experiências anterior realizados com granulados virgens dos mesmos materiais, nas mesmas condições, com excepção da tendência verificada para o factor pressão. Na série 3 o melhor desempenho ocorreu para o nível 2 (140 bar) e nesta para o nível 1 (70 bar). Mais uma vez se pode pensar que esta diferença pode ser explicada pelo tipo de partículas que constituem o aglomerado, as quais alteram a densidade deste.

A influência dos parâmetros individuais na variação da resposta está ilustrada na Figura 4.5. A combinação óptima dos parâmetros obtida para esta série de experiências é a apresentada na Tabela 4.11 e os respectivos valores para os níveis dos parâmetros são os apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.11 – Níveis óptimos dos factores identificados na série de experiências 4

Parâmetros	C	T	t	P
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta a média de σ_4	3	3	3	1
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta o índice S/R	3	3	3	1

Mais uma vez os níveis óptimos identificados são os mesmos quer se considere a variável σ_4 ou o índice S/R.

Tabela 4.12 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 4

Parâmetros	C (%)	T (ºC)	T (min)	P (bar)
Valores dos factores nos níveis óptimos	30	230	60	70

De acordo com o definido nas equações (2.19) a (2.22) e com os resultados apresentados neste ponto é possível estimar o valor óptimo da tensão de compressão a 4% de extensão, ao nível de confiança de 95%. Os resultados relevantes são apresentados na Tabela 4.13:

Tabela 4.13 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para o método de crivagem de factores – série de experiências 4

σ_{opt} x10^{-3} kPa	Ne	r	F(1,9)	IC x10^{-3}	Limites de confiança para σ_4 x10^{-3}	Limites de confiança para S/R
13,12	2	2	5,12	2,169	[10,95; 15,29]	[80,79; 83,69]

De notar que neste caso, e dado que a contribuição do erro aleatório para a variação que ocorre na resposta ser bastante mais baixa, o intervalo de confiança estimado é menos largo.

Para verificar as previsões encontradas realizou-se também o ensaio de confirmação. Na tabela seguinte são apresentados os resultados deste.

Tabela 4.14 – Resultados do ensaio de confirmação da série de experiências 4

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	S/R_{MeM} σ_4 (dB)
Experiência de confirmação 4	11,93	12,91	12,42	81,86

Da análise das tabelas anteriores é notório que os resultados obtidos no ensaio de confirmação estão dentro dos limites de confiança estimados. Para além disso, os resultados deste ensaio são de facto maiores que todos os valores de resistência à compressão obtidos nos ensaios da série 4. De realçar também que estes mesmos resultados de resistência à compressão são também melhores que os obtidos na série 3 com polímeros virgens e realizados nas mesmas condições. Supõe-se serem as melhores condições de mistura e forma das partículas que originaram esta melhoria no desempenho dos provetes.

4.1.4 CONCLUSÕES

Nas condições avaliadas na série de experiências 4 todos os factores são significativos para explicar a resistência à compressão. Esta é superior à obtida nas mesmas condições com polímeros virgens. Supõe-se que esta melhoria de desempenho esteja associada a melhores condições de mistura e forma das partículas.

Em termos de optimização conseguida nesta série de experiências as condições óptimas identificadas foram:

- Composição: 30% poliolefinas, 10% de PS, 55% de PET e 5% de PVC (a mais alta);
- Temperatura: 230 ºC (a mais alta);
- Tempo de residência em estufa: 60 min (a mais alta);
- Pressão na moldação: 70 bar (a mais baixa).

A partir destes valores prosseguir-se-á na perspectiva de melhorar os resultados, investigando uma região experimental contígua.

4.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 5

4.2.1 PLANEAMENTO

Para esta série de experiências foram fixados os mesmos factores, fazendo variar as condições a partir dos óptimos encontrados na série anterior, numa tentativa de refinar os resultados. Relativamente à composição, tendo em conta que o óptimo da série anterior foi obtido para o nível mais alto, variou-se este factor fixando para o nível mais baixo o óptimo da série anterior, estudando-se a influência de percentagens de poliolefinas mais elevadas. As proporções dos materiais nas misturas foram obtidas fixando a percentagem de PS em 10% e de PVC em 5%. No que respeita à temperatura, os níveis escolhidos para esta série foram os mesmos da série 4 por se entender que abaixo de 190 °C os materiais não fundem devidamente e acima de 230 °C aumenta a possibilidade dos materiais carbonizarem. Tendo em conta que os melhores resultados da série anterior foram obtidos para o maior tempo de permanência em estufa, partiu-se deste nível para outros níveis mais altos de tempo de residência. Para a pressão de moldação a situação foi a inversa, pois os melhores resultados foram obtidos para a menor pressão. Por isto, decidiu-se estudar a região experimental ligeiramente abaixo dos 70 bar. Assim, os níveis do factores em estudo na série de experiências 5 são os apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Factores do estudo e seus níveis, na série de experiências 5

				Níveis		
Nº	**Nome do factor**	**Código**	**Unidade**	**1**	**2**	**3**
1	Composição	C	%	30	35	40
2	Temperatura	T	°C	190	210	230
3	Tempo de residência em estufa	t	min	60	75	90
4	Pressão	P	bar	30	50	70

A distribuição das proporções dos materiais das misturas, para uma amostra com 50 g é a que se apresenta na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Percentagens e massas dos componentes das misturas preparadas na série de experiências 5

Material/Composição	**C_1=30%**		**C_2=35%**		**C_3=40%**	
PEBD	10%	5 g	11,7%	5,85 g	13,3%	6,65 g
PEAD	10%	5 g	11,7%	5,85 g	13,3%	6,65 g
PP	10%	5 g	11,7%	5,85 g	13,3%	6,65 g
PS	10%	5 g	10%	5 g	10%	5 g
PET	55%	27,5 g	50%	25 g	55%	22,5 g
PVC	5%	2,5 g	5%	2,5 g	5%	2,5 g

Foi usada a matriz L9 esquematizada a seguir.

Tabela 4.17 – Matriz L9, utilizada no planeamento das experiências da série 5

Ensaio nº	1	2	3	4
	Composição	Temperatura	tempo	Pressão
1	30	190	60	30
2	30	210	75	50
3	30	230	90	70
4	35	190	75	70
5	35	210	90	30
6	35	230	60	50
7	40	190	90	50
8	40	210	60	70
9	40	230	75	30

A caracterização granulométrica dos materiais é a apresentada no anexo E. O procedimento de preparação das amostras foi o apresentado em 2.5.

4.2.2 OS PROVETES

Apresenta-se na Tabela 4.18 a caracterização essencialmente dimensional dos provetes preparados nesta série de experiências. As designações a e b a seguir à referência da experiência representam as réplicas realizadas.

Tabela 4.18 – Caracterização dos provetes da série de experiências 5

Provete	Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
5.1a	50,3	24,30	49,78
5.1b	49,8	24,45	49,76
5.2a	49,9	24,83	49,75
5.2b	49,9	24,47	49,82
5.3a	49,1	25,57	49,63
5.3b	49,0	24,35	49,79
5.4a	49,9	25,58	49,54
5.4b	50,0	24,78	49,95
5.5a	49,7	25,71	49,64
5.5b	49,8	24,98	49,81
5.6a	49,8	27,36	49,73
5.6b	49,6	25,57	49,66
5.7a	50,3	25,61	49,66
5.7b	50,0	25,13	49,68
5.8a	49,8	25,44	49,81
5.8b	49,6	25,87	49,68
5.9a	50,0	28,43	49,57
5.9b	49,7	27,07	49,81

De seguida apresentam-se algumas imagens dos provetes obtidos.

Figura 4.7 – Provetes 2 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão

Figura 4.8 – Provetes 3 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão

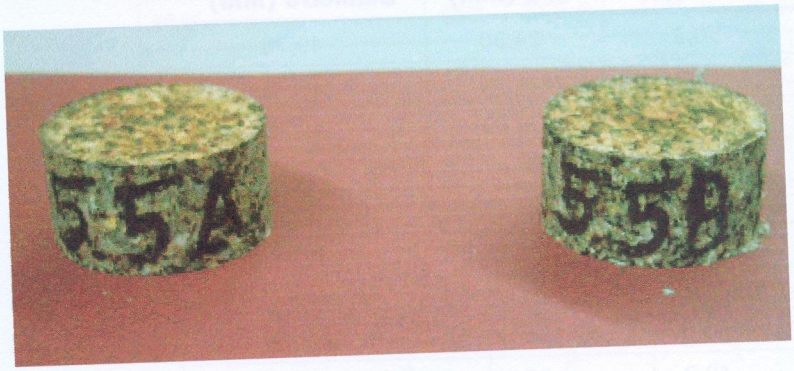


Figura 4.9 – Provetes 5 da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão

Figura 4.10 – Conjunto dos provetes da série de experiências 5, antes do ensaio de compressão

Como foi dito anteriormente, nesta série experimental foram mais uma vez variadas as condições experimentais em torno dos melhores resultados obtidos na série anterior. A agregação dos materiais manteve-se boa e o aumento do tempo de residência em estufa determinou a degradação de alguns materiais das misturas, o que, com as mesmas temperaturas de operação, não aconteceu na série anterior. De referir, no entanto, que as temperaturas de operação foram as mesmas mas os tempos de residência em estufa foram superiores, o que pode ter contribuído para a maior degradação.

As Figuras 4.7 a 4.10 ilustram bem o aspecto da generalidade dos provetes desta série de experiências.

4.2.3 RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de compressão desta série de experiências são os apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Tensão de compressão a 4% de extensão obtidos na série de experiências 5

	σ_{4a} x10^{-3} (kPa)	σ_{4b} x10^{-3} (kPa)	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3} (kPa)	S/R$_{MeM}$ (dB)
1	11,96	10,96	11,46	81,16
2	12,81	12,53	12,67	82,05
3	8,290	11,31	9,799	79,51
4	10,49	11,70	11,10	80,86
5	11,26	10,38	10,82	80,66
6	7,052	10,94	8,997	78,47
7	11,17	12,84	12,00	81,52
8	11,80	9,422	10,61	80,35
9	5,076	9,710	7,393	76,07

De uma maneira geral, observando apenas os valores apresentados nesta tabela, sem efectuar nenhum outro tipo de análise, constatamos que a resistência à compressão foi notoriamente melhor que nas séries anteriores, o que também foi perceptível, dado que nenhum dos provetes atingiu a rotura.

4.2.3.1 Análise de variância

Por falta de graus de liberdade não foi possível estudar a significância do modelo tendo por base o índice S/R. Na tabela seguinte apresentam-se as contribuições, relativas de cada factor, para a variação total na resposta S/R, calculadas através da equação (2.17).

Tabela 4.20 – Percentagens de contribuição relativa de cada factor para a variação total do índice S/R – série de experiências 5

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	P (%) (***)
Composição	3,836	2	1,981	14,1
Temperatura	19,073	2	9,537	70,2
Tempo	1,254	2	0,627	4,6
Pressão	2,995	2	1,498	11,0
Erro	0	0	---	
Total	27,158	8		

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) - Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.17)

Verificou-se, portanto, que a maior contribuição para a variação total de S/R se deve à temperatura (com 70,2% do total), seguida pela composição, pressão e tempo de residência em estufa com 14,1%, 11,0% e 4,6% do total, respectivamente.

Neste caso também não é possível testar a significância dos efeitos de cada factor relativamente ao erro aleatório a partir da variação verificada na variável transformada de Taguchi pois não há graus de liberdade suficientes (o nº de graus de liberdade do erro é zero). Neste sentido, e para que seja possível realizar o teste de significância, far-se-á a análise combinando a variação devida ao factor que parece apresentar menor influência (menor SS) com a variação devida ao erro aleatório (*pooling* do factor menos influente), que é neste caso o factor tempo. Verifica-se a condição $SS_{tempo} < 10\% \; SS_{temperatura}$, pelo que neste caso o método é aplicável. A tabela seguinte resume a análise de variância efectuada com o *pooling* do factor pressão.

Tabela 4.21 - ANOVA por factor com pooling, com o índice S/R - série de experiências 5

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	Razão F (*)	*P-value* (*)	P (%) (***)
Composição	3,836	2	1,918	3,059	0,2464	9,5
Temperatura	19,073	2	9,537	15,212	0,0617	65,6
Pressão	2,995	2	1,498	2,389	0,2951	6,4
Erro	1,254	2	0,627			18,5
Total	27,158	8				

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) - Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.16)

Apesar de as percentagens de contribuição agora obtidas serem bastante diferentes das obtidas na Tabela 4.20, em que a contribuição do erro não era considerada, mantém-se a hierarquia de influência. No entanto, os factores composição e pressão não podem ser considerados estatisticamente significativos, pelo teste de significância efectuado (*p-values*>0,05). No caso da temperatura, tendo em conta que para este factor o *p-value* é de 0,0617, muito próximo da região crítica, poderá ser considerado significativo.

Para, de alguma forma, tentar verificar as conclusões anteriores, trataram-se os dados com a opção *de* crivagem de factores da aplicação *JMP*, que tem vindo a ser usada até aqui. A matriz L9 usada é a apresentada na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Matriz L9 na opção crivagem de factores da aplicação *JMP* – série de experiências 5

Ensaio	1	2	3	4	$\sigma_4 \times 10^{-3}$
	Composição	Temperatura	Tempo	Pressão	
5.1a	30	190	60	30	11,96
5.1b	30	190	60	30	10,96
5.2a	30	210	75	50	12,81
5.2b	30	210	75	50	12,53
5.3a	30	230	90	70	8,290
5.3b	30	230	90	70	11,31
5.4a	35	190	75	70	10,49
5.4b	35	190	75	70	11,70
5.5a	35	210	90	30	11,26
5.5b	35	210	90	30	10,38
5.6a	35	230	60	50	7,052
5.6b	35	230	60	50	10,94
5.7a	40	190	90	50	11,17
5.7b	40	190	90	50	12,84
5.8a	40	210	60	70	11,80
5.8b	40	210	60	70	9,422
5.9a	40	230	75	30	5,076
5.9b	40	230	75	30	9,710

Os resultados obtidos para a análise de variância nesta opção foram os seguintes:

Tabela 4.23 – ANOVA para o modelo global com base na variável σ_4 - série de experiências 5

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (*)	Razão F (*)	*P-value* (*)
Modelo	41508392	8	5188549	1,6248	0,2421
Erro	28740756	9	3193417		
Total	70249148	17			

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

No teste de hipóteses realizado o *p-value* assume o valor de 0,2421 (superior a 0,05) pelo que não é possível rejeitar a hipótese nula, ou seja, a evidência estatística disponível não considera nenhum factor como significativo, tendo em conta o modelo de base apresentado de forma genérica na equação (2.18).

Por outro lado, se efectuarmos testes individuais aos factores, a análise de variância é a que se resume na tabela seguinte:

Tabela 4.24 – ANOVA por factor com base na variável σ_4 - série de experiências 5

Fonte de variação (*)	SS (*)	ν (*)	DQM (**)	Razão F (*)	*P-value* (*)	P (%) (***)
Composição	5626062	2	2813031	0,881	0,4473	Sem significado
Temperatura	29539811	2	14769906	4,625	0,0415	33,0
Tempo	1013774	2	506887	0,159	0,8556	Sem significado
Pressão	5328745	2	2664373	0,834	0,4652	Sem significado
Erro	28740756	9	3193417			67,0
Total	70249148	17				

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*
(**) - Valores calculados a partir da equação (2.11)
(***) – Valores calculados a partir da equação (2.16)

Para todos os factores, com excepção da temperatura, não é possível rejeitar as hipóteses nulas (*p-values*>0,05), pelo que estes podem ser considerados como não significativos. No caso da temperatura, o valor de *p-value* é inferior a 0,05, pelo que a evidência estatística disponível rejeita a hipótese nula, e, portanto, este factor pode ser considerado significativo. Este resultado vem por isso confirmar as conclusões retiradas da análise com *pooling* do factor tempo, no que diz respeito à significância dos factores. No entanto, em termos de percentagem de contribuição as conclusões são completamente diferentes num caso e noutro. Na ANOVA com *pooling*, o factor temperatura contribuiu com cerca de 66% para a variação verificada em S/R e o erro com apenas 18,5%, enquanto que nesta ANOVA, o erro contribui com 67% para a variação de σ4 e o restante deve-se à contribuição da temperatura, sendo a contribuição dos outros factores sem significado. A diferença na ordem de grandeza destas duas percentagens, é facilmente explicada pelo facto de a resposta S/R já incluir a variabilidade em torno da média das experiências realizadas nas mesmas condições, ao passo que a resposta em termos de σ_4 não, pelo que os desvios elevados que se verificam entre as réplicas poderão aumentar a variação não explicada, quando o tratamento é efectuado considerando as réplicas como observações independentes.

A análise pelo método de crivagem de factores será, à partida, mais correcta do que aquela em que, por falta de graus de liberdade, se combina a variação de um factor com a variação devida ao erro aleatório. Constata-se também que, na análise de crivagem de factores, a contribuição do erro aleatório para a variação que ocorre na resposta é muito elevada (mais concretamente, da variação que ocorre na resistência à compressão, 33% é explicada pelo factor temperatura e 67% é variação não explicada). Na série de experiências 3 a variação não explicada foi também muito elevada (cerca de 64%), a qual foi justificada pelos desvios elevados

observados entre as réplicas devido, possivelmente, às dificuldades em obter uma mistura eficiente. Na presente série, ao contrário da série 3, não existiram as dificuldades de mistura referidas, e, de uma maneira geral, os desvios entre os resultados obtidos para cada ensaio e sua réplica, são menores. Neste caso, no entanto, ao efectuar uma análise mais atenta verifica-se que os maiores desvios ocorrem para o nível 3 do factor temperatura (230ºC) e são de tal forma superiores (comportamento totalmente diferente do verificado para os outros factores ou para os outros níveis da temperatura) que existe a possibilidade de este nível deste factor estar a mascarar quaisquer efeitos dos outros níveis e factores. Tal resultado leva a crer que, com esta temperatura, nas condições avaliadas, ocorreu uma transformação resultante da mistura muito diferente da que ocorreu em outras condições testadas, e que se supõe ser devida à degradação dos materiais (que aliás já foi referida anteriormente aquando da avaliação visual dos provetes).

4.2.3.2 Análise dos efeitos médios dos níveis dos factores

As médias das observações por nível para cada factor são as que se apresentam na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Média das observações por nível, na série de experiências 5

Níveis dos parâmetros	σ_4 x10^{-3} (kPa)	S/R (dB)
COMPOSIÇÃO		
Nível 1	11,31	80,91
Nível 2	10,30	80,00
Nível 3	10,00	79,32
TEMPERATURA		
Nível 1	11,52	81,18
Nível 2	11,36	81,02
Nível 3	8,730	78,02
TEMPO de RESIDÊNCIA		
Nível 1	10,36	79,99
Nível 2	10,38	79,66
Nível 3	10,87	80,57
PRESSÃO		
Nível 1	9,893	79,30
Nível 2	11,22	80,68
Nível 3	10,50	80,24

(*) - Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

Na figura seguinte são apresentadas as médias por nível resumidas na tabela anterior.

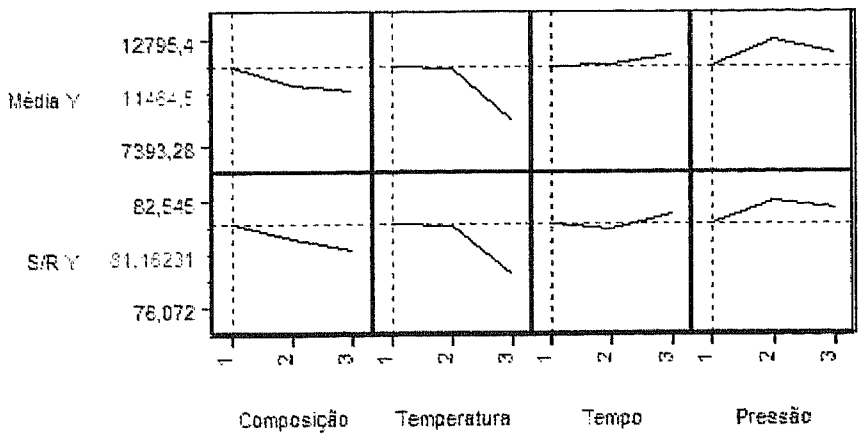


Figura 4.11 – Efeitos dos níveis dos factores do estudo, tendo em conta $\overline{\sigma_4}$ e o índice S/R, na série de experiências 5

Apresentam-se na figura seguinte as curvas de interacção para esta série de experiências.

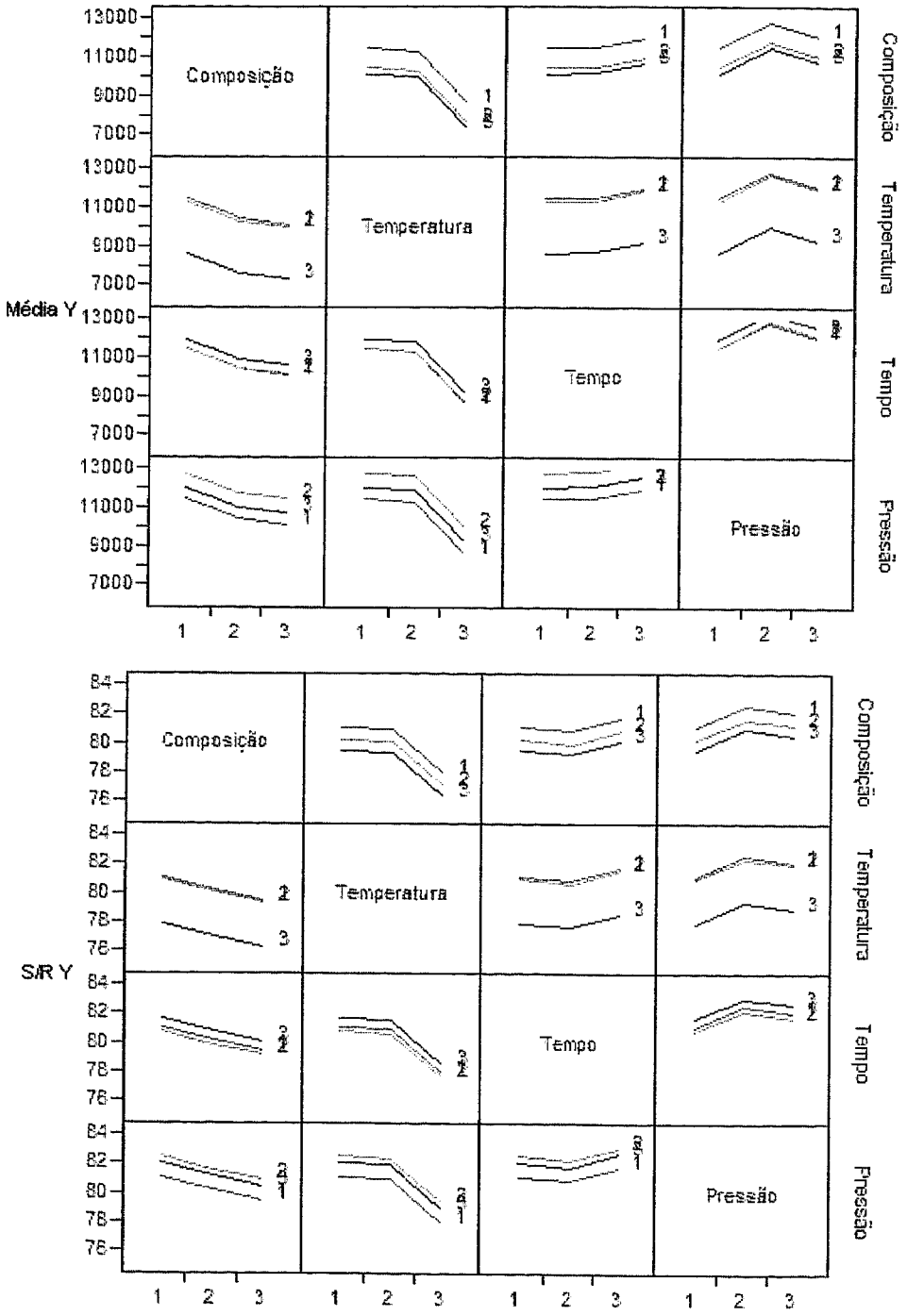


Figura 4.12 – Interacção dos factores da série de experiências 5

Da análise da figura anterior constatamos não haver interacções significativas, pelo que são válidas as conclusões a seguir apresentadas.

Nesta série de experiências verificou-se que a resistência à compressão diminui com o aumento da percentagem de poliolefinas e da temperatura. Verificou-se ainda que aumentando o tempo de residência em estufa aumenta a resistência à compressão. No caso da pressão, há um nível a partir do qual o aumento da pressão aplicada na moldação faz diminuir a resistência à compressão.

Pode dizer-se que:

- O aumento da percentagem de poliolefinas de 30 para 40% faz diminuir em cerca de 12% a resistência à compressão;
- O aumento da temperatura de 190 para 230 °C provoca um decréscimo da resistência à compressão de 24%;
- O aumento do tempo de residência em estufa de 60 para 90 min faz aumentar a resistência à compressão em 5%;
- O aumento da pressão aplicada na moldação de 30 para 50 bar faz aumentar a resistência à compressão em 13%. No entanto, ao aumentar a mesma pressão de 50 para 70 bar, a resistência à compressão decresce em 6%.

A influência dos parâmetros individuais na variação da resposta está ilustrada na Figura 4.11.

Os níveis óptimos encontrados para os quatro factores estudados são os apresentados na Tabela 4.26 e os respectivos valores os indicados na Tabela 4.27.

Tabela 4.26 – Níveis óptimos dos parâmetros obtidos na série de experiências 5

Parâmetros	C	T	t	P
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta a média de σ_4	1	1	3	2
Níveis óptimos dos parâmetros tendo em conta o índice S/R	1	1	3	2

Mais uma vez, os níveis óptimos identificados para os quatro factores do estudo são os mesmos quer se considere σ_4 ou o índice S/R.

Tabela 4.27 – Valores dos factores correspondentes aos níveis óptimos identificados – série de experiências 5

Parâmetros	C (%)	T (°C)	t (min)	P (bar)
Valores dos factores nos níveis óptimos	30	190	90	50

BIBLIOTECA F.E. PORTO

De acordo com o definido nas equações (2.19) a (2.22) e com os resultados aqui apresentados, é possível estimar o valor óptimo da tensão de compressão a 4% de extensão, ao nível de confiança de 95%. Os resultados relevantes são apresentados nas Tabelas 4.28 e 4.29:

Tabela 4.28 – S/R_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para o *pooling* do factor menos influente – série de experiências 5

S/R_{opt}	Ne	r	F(1,2)	IC	Limites de confiança para S/R	Limites de confiança para $\sigma_4 \times 10^{-3}$
82,62	1,286	2	18,5	3,850	[78,78; 86,48]	[8,686; 21,08]

Tabela 4.29 – σ_{opt} estimado e intervalo de confiança, com base nos resultados obtidos para a crivagem de factores – série de experiências 5

$\sigma_{opt} .10^{-3}$ kPa	Ne	r	F(1,9)	IC.10^{-3}	Limites de confiança para $\sigma_4 \times 10^{-3}$	Limites de confiança para S/R
13,31	2	2	5,12	4,044	[9,269; 17,36]	[79,34; 84,79]

Como era de esperar o intervalo de confiança estimado para σ_4 é mais largo no caso do *pooling* do factor menos influente, dado que se está, deliberadamente, a aumentar o termo do erro.

Para verificar as previsões encontradas realizou-se também o ensaio de confirmação. Na tabela seguinte são apresentados os resultados deste ensaio.

Tabela 4.30 – Resultados do ensaio de confirmação da série de experiências 5

	$\sigma_{4a} \times 10^{-3}$ (kPa)	$\sigma_{4b} \times 10^{-3}$ (kPa)	$\overline{\sigma_4} \times 10^{-3}$ (kPa)	S/R_{MeM} (dB)
Experiência de confirmação 5	14,74	11,82	13,28	82,30

Os resultados do ensaio de confirmação em termos da resistência à compressão são, não só melhores que todos os realizados nesta série, mas também melhores do que os obtidos nas séries anteriores. Confirma-se também que os resultados do ensaio de confirmação estão dentro dos limites de confiança estimados para esta série, sendo os valores das respostas óptimas estimadas muito próximas das obtidas na prática.

4.2.4 CONCLUSÕES

Dos factores estudados nesta série de experiências apenas a temperatura foi considerada estatisticamente significativa, ou seja, nesta região experimental, apenas este factor explica a variação que ocorre na resistência à compressão. A variação não explicada (erro aleatório) é de 67%, valor demasiado elevado. Constatou-se também que os maiores desvios verificados no desempenho das réplicas estão associados ao nível 3 do factor temperatura (230ºC). Tal facto leva a crer que a esta temperatura ocorreu um fenómeno totalmente diferente do observado nas outras condições e que se supõe estar relacionado com uma acentuada degradação de alguns materiais da mistura. O comportamento destes provetes é de tal forma diferente que, incluindo este nível deste factor na análise, os outros factores deixam de ser significativos.

A melhoria generalizada no desempenho dos provetes (melhor resistência à compressão) supõe-se estar associada a melhores condições de mistura (que aliás já tinha ocorrido na série de experiências anterior) e a níveis definidos para as condições experimentais mais próximos dos níveis desejáveis para maximizar a resistência à compressão.

Na optimização conseguida nesta série de experiências as condições identificadas foram:

- Composição: 30% poliolefinas, 10% de PS, 55% de PET e 5% de PVC;
- Temperatura: 190ºC;
- Tempo de residência em estufa: 90 min;
- Pressão na moldação: 50 bar.

Ao comparar os óptimos encontrados para a presente série experimental com os da série anterior, verificamos que em termos de composição se mantêm as proporções da mistura (ou seja, as definidas para 30% de poliolefinas), que o tempo de residência em estufa subiu para 90 min e a temperatura desceu de 230 para 190ºC. Relativamente à pressão aplicada na moldação esta é também mais baixa do que a melhor da série anterior.

Tendo em conta os valores de desempenho (resistência à compressão) estimados pelo método de crivagem de factores ([9 269 kPa, 17 360 kPa]) e o obtido no ensaio de confirmação (13 280 kPa) pensa-se ter atingido o desempenho suficiente para produzir peças em tamanho real (ladrilhos 15x15cm^2) para aplicação em pavimento. Estas peças irão ser produzidas nas condições operatórias óptimas determinadas na série de experiências 5.

4.3 RESUMO DOS RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS

A Tabela 4.31 apresenta a síntese dos resultados obtidos para a tensão de compressão a 4% de extensão (valores médios) dos provetes obtidos com resíduos.

Tabela 4.31 – Quadro resumo dos resultados das experiências realizadas com resíduos

	$\overline{\sigma_4}$ x10^{-3}	
Ensaio	**Série 4**	**Série 5**
1	3,301	11,46
2	3298	12,67
3	6,950	9,799
4	4,484	11,10
5	9,165	10,82
6	5,356	8,997
7	8,015	12,00
8	3,895	10,61
9	11,51	7,393
Confirmação	12,42	13,28

Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios. Com base nestes valores realizou-se uma regressão linear no sentido de verificar a possibilidade de se estimar a variável σ_4 (tensão de compressão a 4% de extensão) a partir dos factores do estudo.

Foi por isso realizada uma regressão múltipla de σ_4 (variável dependente) sobre C, T, t e P (variáveis independentes), utilizando também o *software JMP*.

O modelo referido é do tipo:

$$\sigma_4 = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 T + \beta_3 t + \beta_4 P + \varepsilon$$

Foram utilizados os dados das séries de experiências 4 e 5 (ver tabela de regressão no anexo G).

A tabela ANOVA para o modelo de regressão é:

Tabela 4.32 – Tabela ANOVA para o modelo de regressão

Fonte de variação	SS (*)	ν (*)	DQM (*)	Razão F (*)	*P-value* (*)
Regressão	265385445	4	66346361	12,1084	<0.0001
Erro	191777680	35	5479362		
Total	457163125	39			

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

O coeficiente de determinação R^2, que representa a razão entre a variação de σ_4 explicada pela regressão e a variação total de σ_4, assume o valor de 0,581.

Em termos dos coeficientes de regressão temos:

Tabela 4.33 – Coeficientes de regressão

Modelo	Coeficientes (*)	Desvio padrão (*)	Razão t (*)	*P-value* (*)
Constante	3032,9	5516,7	0,55	0,586
Composição	57,68	78,054	0,74	0,465
Temperatura	5,223	22,262	0,23	0,816
Tempo	76,66	25,076	3,06	0,0043
Pressão	-19,11	8,119	-2,35	0,0243

(*) – Valores extraídos do relatório da aplicação *JMP*

O valor do coeficiente de determinação demonstra que, de acordo com a evidência estatística disponível, apenas 58,1% da variação de σ_4 em torno da sua média amostral é explicada pelas diversas variáveis explicativas (composição, temperatura de operação, tempo de residência e pressão aplicada na moldação). Este valor sugere, portanto, que o ajustamento a este modelo não serve para descrever a resistência à compressão.

4.4 AMOSTRAS QUADRANGULARES

As amostras quadrangulares foram produzidas nas mesmas condições operatórias da série de experiências 5 e de acordo com o procedimento descrito em 2.5.

As figuras seguintes ilustram o aspecto dos ladrilhos obtidos.

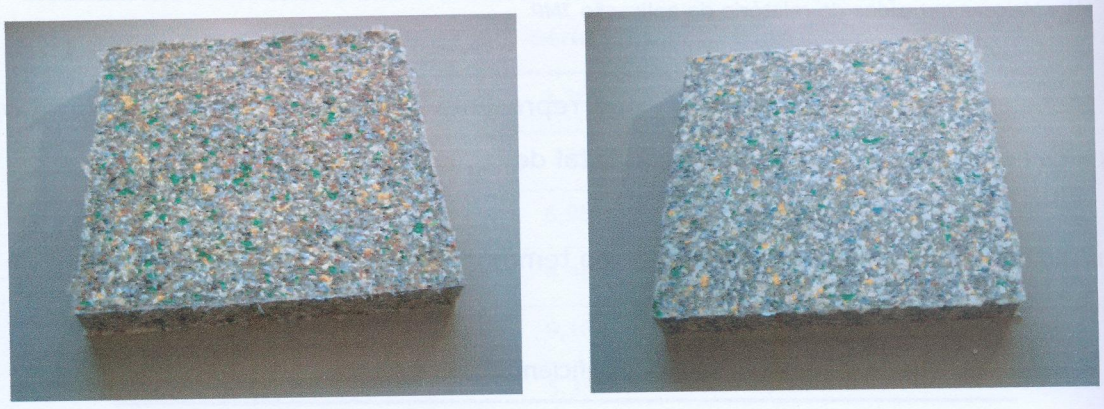


Figura 4.13 – Imagens de um ladrilho de grande espessura (18,05 mm), produzido com resíduo mais fino. À esquerda temos a imagem do topo da peça e à direita a imagem da base da mesma

Figura 4.14 – Imagens de um ladrilho de grande espessura (7,96 mm), produzido com resíduo mais grosseiro. À esquerda temos a imagem do topo da peça e à direita a imagem da base da mesma

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios no que diz respeito à enformação das peças produzidas. A agregação dos materiais foi boa, mesmo para as peças de menor espessura e produzidas a partir de granulometrias mais grosseiras.

Seria desejável uma caracterização mais exaustiva tendo em conta a aplicação pretendida em revestimento de piso. Apresenta-se no anexo I um resumo do enquadramento de um produto deste tipo no acervo normativo.

Não foram, no entanto, reunidas as condições necessárias para uma caracterização de desempenho deste tipo, quer por não ter sido possível produzir o número suficiente de amostras para a realização dos ensaios necessários, quer por não ser possível, em tempo útil, realizá-los no âmbito deste trabalho.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

5.1 CONCLUSÕES

O presente estudo teve por objectivo definir condições para a realização de reciclagem de misturas de plásticos, através da obtenção de amostras por compressão, cujo desempenho se avaliou através da medida da respectiva resistência à compressão.

Para isso desenvolveu-se e aplicou-se uma metodologia de tipo exploratório, com base no método de planeamento experimental de Taguchi, a qual, de forma resumida, requer a concretização dos passos seguintes:

- Decisão sobre o tipo de resíduos de plástico a incluir na mistura;
- Identificação dos factores de estudo e seus níveis;
- Identificação da(s) propriedade(s) a optimizar;
- Definição da matriz de experiências e do procedimento de análise dos dados;
- Realização da matriz de experiências;
- Tratamento dos dados de forma a encontrar os níveis óptimos dos factores em estudo;
- Realização de ensaio de confirmação.

Esta metodologia, que se aplicou de forma iterativa no presente caso, demonstrou poder encontrar formas de melhorar o desempenho dos provetes produzidos, isto é,

foi capaz de refinar iterativamente as condições de obtenção de produtos de plásticos mistos. Futuramente poderá vir a ser aplicada à reciclagem de misturas diferentes das investigadas neste estudo, e noutras condições, quer ao nível do processo, quer ao nível das variáveis operatórias estudadas.
Note-se, no entanto, a necessidade de a reaplicar sempre que se altere a região experimental estudada, pois os resultados da optimização só são válidos se as condições experimentais não mudarem.

No presente caso, quando se estudaram misturas de polímeros virgens concluiu-se o seguinte:

- ⇨ Os resultados obtidos pouco dependem das granulometrias dos materiais aplicados, excepto no caso do PET em que a influência é significativa;
- ⇨ Materiais com granulometrias muito diferentes dificultam bastante a obtenção de misturas homogéneas, podendo ocorrer segregação do material fino por entre o mais grosseiro;
- ⇨ Materiais com distribuições granulométricas semelhantes (calibres mais regulares) facilitam o processo de mistura (mistura mais homogénea);
- ⇨ Melhorar o empacotamento das partículas, enquanto a granel, conduz à melhor agregação dos materiais nos provetes produzidos e a maior resistência à compressão (nos 6 tipos de plástico estudados, o grau de empacotamento é tanto maior quanto menor a proporção de PS e PVC, e maior a proporção de PET na mistura, se se fixar a proporção de poliolefinas).

Para além disso, nas misturas de resíduos de plástico concluiu-se o seguinte:

- ⇨ Ser possível obter resultados bastante aceitáveis, tendo em conta a aplicação desejada, nas condições seguintes:
  - Composição da mistura: 30% de poliolefinas;
  - Temperatura de operação: 190 ºC;
  - Tempo de residência em estufa: 90 min;
  - Pressão aplicada na moldagem: 50 bar;

  Nestas condições a tensão de compressão média a 4% de extensão é superior a 13 MPa, o que está de acordo com os resultados estimados pela metodologia aplicada, a qual, com base nos ensaios anteriormente realizados, apontava para o intervalo de confiança a 95% de [9,269; 17,36] MPa;

- Os materiais de mais baixa temperatura de fusão (poliolefinas), actuam como materiais aglutinadores e a resistência à compressão é conferida principalmente pelos plásticos mais resistentes que constituem a matriz polimérica não fusível, tal como o PET;
- Nas condições referidas, é possível produzir ladrilhos de 15 x 15 cm^2 para aplicação em pavimento, que, à vista e ao toque, apresentam boa qualidade de enformação e agregação dos materiais.

5.2 TRABALHO FUTURO

Apesar deste estudo ter fornecido informações significativas quanto à exequibilidade do processo de reciclagem mecânica de plásticos mistos para aplicação em pavimentos, há ainda muitos aspectos a investigar para melhor o compreender e gerir.

Apresentam-se a seguir algumas sugestões de estudos a realizar na sequência do presente trabalho:

- definir mais concretamente todas as especificações exigíveis ao produto, estabelecer os testes a realizar, efectuar os ensaios identificados no sentido de caracterizar completamente o produto obtido (e poder melhor compreender a influência de outras variáveis, por exemplo tipo e quantidade de alguns aditivos que se poderiam eventualmente utilizar);
- esclarecer melhor a composição típica de alguns fluxos de plásticos, e, eventualmente, replicar o estudo com os plásticos provenientes dessas correntes de resíduos, ajustando, se necessário, algumas das proporções dos componentes. Incluir a realização da pré-lavagem dos resíduos;
- analisar a viabilidade económica da reciclagem de plásticos mistos, passo essencial para implementar um processo à escala real. Essa viabilidade será condicionada por aspectos a não esquecer, tais como a recolha dos resíduos, os custos da reciclagem e o preço do produto reciclado;
- verificar a exequibilidade de outros processos de enformação, por exemplo através da comparação das características de produtos de igual composição obtidos por tecnologias de processamento diferentes. Nesta perspectiva poderá convir estudar também a morfologia, a compatibilidade das fases dos compostos resultantes e a sua reologia;
- avaliar as características e perspectivas de mercado de produtos reciclados de plásticos mistos que incluam materiais não poliméricos na mistura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Decreto-Lei 239/97 de 9 de Setembro, in Diário da República - Série I, nº 208*. 1997. p. 4775-4780.
2. *Dossier : Os Plásticos, in O Primeiro de Janeiro*. 19 de Janeiro de 2003, p. 3-6.
3. Muccio, E.A., *Plastics Part Technology*. 3rd Edition ed. 1995, ASM - International: The Materials Information Society.
4. *Vai uma operação de plástico?*, in *Pro Teste*. 2002. p. 40-41.
5. *Plastval - Informação Técnica*.
6. *Resolução do Conselho sobre política de resíduos, in JO nº C 122 de 18 de Maio de 1990*. 1990. p. 2-4.
7. *Resolução sobre uma política comunitária para a gestão de resíduos, in JO nº C 72 de 18 de Março de 1991*. 1991. p. 34.
8. *Resolução do Conselho relativa a uma estratégia comunitária de gestão de resíduos, in JO nº C 76 de 11 de Março de 1997*. 1997. p. 1-4.
9. *PESGRI'2001 - Plano Estratégico dos Resíduos Industriais - Versão 2001*. 2001, Instituto Nacional de Resíduos.
10. *Resolução do Conselho de Ministros nº 98/97, in Diário da República - Série I-B, nº 144*. 1997. p. 3106-3108.
11. *Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa a embalagens e resíduos de embalagens, in JO nº L365 de 31 de Dezembro de 1994*. 1994. p. 10-23.
12. *Decreto-Lei 366-A/97 de 20 de Dezembro, in Diário da República - Série I, nº 293*. 1997. p. 6732-(498-502).
13. *Portaria nº 29-B/98, in Diário da República - Série I, nº 12*. 1998. p. 168-(2-5).
14. Faria, A.L., A.T. Chinita, F. Ferreira, M. Presumido, M.M. Inácio e P. Gama, *Plano Estratégico Sectorial de Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos - Reimpressão de 1999*. 1996, Ministério do Ambiente, Instituto dos Resíduos.
15. Wollny, V. e M. Schmied, *Environmental Assessment of Plastic Recovery Options*. 2000, Öko-Institut, Berlin.
16. *Directions for recycling plastics and managing plastics residues*. 2002, EPIC - Environmental and Plastics Industry Council.

17. Otto, B., *Recycling and recovery of plastics form packaging in domestic waste - LCA-type analysis of different stratagies - Summary report*. 1999, TÜV - Verlag GmbH, Cologne.

18. *Plano de Acção para os Resíduos Sólidos Urbanos, 2000-2006*. 2000, Instituto dos Resíduos, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Lisboa.

19. *Cadernos Técnicos: A Caracterização dos Resíduos Sólidos*. 2000, Lipor, Porto.

20. *Plastics: Imagine the potential - An analysis of plastics consumption and recovery in western Europe 2000*. 2000, APME - Association of Plastics Manufacturers in Europe.

21. *The Plastics Industry at a glance*, EPIC - Environment and Plastics Industry Council.

22. Pouzada, A.S., I.N. Andrade e A.G. Castro, *As embalagens em plástico, in Embalagens para a indústria alimentar*. 1991, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

23. Crawford, R.J., *Plastics Engineering*. 3rd Edition ed. 1998, Butterworth Heinemann, Oxford.

24. Committee, A.I.H., ed. *Engineered Materials Handbook - Engineering Plastics*. Vol. 2. 1988, ASM International.

25. Brandrup, J., E.H. Immergut e E.A. Grulke, *Polymer Handbook*. 4th Edition ed. 1999, John Wiley, New York.

26. Utracki, L.A., *Polymer Blends' Technology for plastics recycling, in Frontiers in the Science and Technology for Plastics Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 123-151.

27. Cunha, A., *Misturas de Polímeros Termoplásticos*. O Molde, Dezembro 1991: p. 33-37.

28. Wigotsky, V., *Alloys and blends home in on demanding design specs*. Plastics Engineering, 1988: p. 25-37.

29. Radusch, H.-J., J. Ding e G. Akovali, *Compatibilization of heterogeneous polymer mixtures from the plastics waste streams, in Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 153-189.

30. Feng, H., H. Chaohui, J. Tian, Z. Feng e B. Huang, *Compatibilization effect of graft copolymer on immiscible polymer blends: 1. LLDPE/SBS/LLDPE-g-PS systems.* Polymer, 1998. **39 nº 10**: p. 1787-1792.

31. Radusch, H.-J., *Morphology development during processing of recycling polymers, in Frontiers in the Science and Technology for Plastics Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 191-211.

32. Utracki, L.A., *Reprocessing of commingled polymers and recycling of polymer blends, in Frontiers in the Science and Technology for Plastics Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 333-353.

33. *Compatibilizers: The secret 'glue' binding new alloys.* Plastics Technology, 1989: p. 67-75.

34. Michaeli, W., H. Greif, L. Wolters e F.-J. Vossebürger, *Training in Plastics Technology*. 2nd ed. 2000, Carl Hanser Verlag, Munich.

35. Lopes, C.P.B., *Reciclagem de Plásticos: Possibilidades e Limitações*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2000, Universidade de Coimbra, Coimbra.

36. Rebeiz, K.S. e A.P. Craft, *Plastic waste management in construction: technological and institutional issues.* Resources Conservation and Recycling, 1995. **15**: p. 245-257.

37. Gil, L.M.C.C., *Reciclagem dos plásticos do lixo urbano.* INGENIUM, 1990: p. 46-67.

38. Ávila, A.F. e M.V. Duarte, *A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites.* Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**: p. 373-382.

39. *Reciclagem mecânica de plásticos em Portugal*, in *Tecnologias do Ambiente*. 2003. p. 44-46.

40. Arandes, J.M., J. Bilbao e D.L. Valerio, *Reciclado de residuos plásticos.* Revista Iberoamericana de polímeros, 2004. **5**.

41. Leidner, J., *Introduction to recycling, in Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 3-16.

42. Molgaard, C., *Environmental impacts by disposal of plastic from municipal solid waste.* Resources Conservation and Recycling, 1995. **15**: p. 51-63.

43. Bernardo, C.A., *Reciclagem primária de termoplásticos.* Tecnometal: p. 19-27.

44. Liang, R. *Recycling polymer and polymer composite materials: a review. in Polymer Composites II 2001 - Applications of composites in infrastructure renewal and economic development.* 2001. Morgantown.

45. Leidner, J. e G. Boden, *Separation Technologies, in Frontiers in the Science and Technology for Plastics Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 301-331.

46. de la Puente, G., C. Klocker e U. Sedran, *Conversion of waste plastics into fuels - Recycling polyethylene in FCC.* Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**: p. 279-285.

47. McCaffrey, W.C., D.G. Cooper e M.R. Kamal, *Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by termolysis/reactive distillation.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**: p. 513-521.

48. Milne, B.J., L.A. Behie e F. Berruti, *Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **51**: p. 157-166.

49. Karaduman, A., E.H. Simsek, B. Cicek e A.Y. Bilgesü, *Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **62**: p. 273-280.

50. Simon, C.M. e W. Kaminsky, *Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**: p. 1-7.

51. Brophy, J.H., *Mixed plastics recycling by thermal cracking.* Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1994. **21**: p. 1-3.

52. La Mantia, F.P., *Reprocessing of poly(vinyl chloride), polycarbonate and polyethyleneterephtalate, in Frontiers in the Science and Technology for Plastics Recycling*, Akovali, G., C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki e M. Xanthos, Editores. 1998, Kluwer Academic Publishers, p. 123-151.

53. Paci, M. e F.P. La Mantia, *Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephtalate.* Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**: p. 11-14.

54. Loultcheva, M.K., M. Proietto, N. Jilov e F.P. La Mantia, *Recycling of high density polyethylene containers.* Polymer Degradation and Stability, 1997. **57**: p. 77-81.

55. Boldizar, A., A. Jansson, T. Gevert e K. Möller, *Simulated recycling of post-consumer high density polyethylene material.* Polymer Degradation and Stability, 2000. **68**: p. 317-319.

56. Karlsson, S. e A.-C. Albertsson. *Recycling of Cheap Packaging Waste versus Expensive Engineering Materials. in Macromol. Symp.* 1998.

57. Kaminsky, W., H. Schmidt e C.M. Simon. *Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed. in Macromol. Symp.* 2000.

58. Bertin, S. e J.-J. Robin, *Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends.* European Polymer Journal, 2002. **38**: p. 2255-2264.

59. Dintcheva, N.T., N. Jilov e F.P. La Mantia, *Recycling of plastics from packaging.* Polymer Degradation and Stability, 1997. **57**: p. 191-203.

60. Todd, W.W., *PFA - A component in building materials produced from the German plastic packaging waste stream.* Waste Management, 1996. **16**: p. 203-207.

61. Dintcheva, N.T. e F.P. La Mantia, *Recycling of the "Light Fraction" from Municipal post-consumer plastics: Efect of adding wood fibers.* Polymers For Advanced Technologies, 1999. **10**: p. 607-614.

62. Tse, A.S., *Recycling of polyblends: High-density Polyethylene, Low-density Polyethylene and Polypropylene.* 1998, Massachusetts Lowell, Massachusetts. p. 105.

63. Cavalieri, F. e F. Padella, *Development of composite materials by mechanochemical treatment of post-consumer plastic waste.* Waste Management, 2002. **22**: p. 913-916.

64. Khait, K. e J.M. Torkelson, *Solid-State Shear Pulverization of Plastics: a Green Recycling Process.* Polym. - Plast. Technol. Eng., 1999. **38**: p. 445-457.

65. Khait, K. e J.M. Torkelson. *A New Polymer Processing Technology for Polymer Blends with Unmatched Viscosity: Solid-State Shear Pulverization (S^3P). in International Polymer Processing XV.* 2000: Hanser Publishers.

66. Carvalho, S., M. L.E. e R.M. Arrowood, *Glastic Composite Prototypes: A materials alternative for recycling plastic and glass waste.* Advanced Performance Materials, 1998. **5**: p. 159-169.

67. Lundquist, L., B. Marque, P.-O. Hagstrand, Y. Leterrier e J.-A.E. Manson, *Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites.* Composites Science and Technology, 2003. **63**: p. 137-152.

68. Colom, X., F. Carrasco, P. Pagès e J. Cañavate, *Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites.* Composites Science and Technology, 2003. **63**: p. 161-169.

69. Clemons, C., *Wood-plastic Composits in the United States - The interfacing of two industries.* Forest Products Journal, 2002. **52**: p. 10-18.

70. Leitão, T., *Preparación y Caracterización de Compuestos de Polietileno y Serrín.* Ciência & Tecnologia dos Materiais, 2003. **15, nº 3 e 4**: p. 83-96.

71. Balasuriya, P.W., L. Ye e Y.-W. Mai, *Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour.* Composites - Part A: applied science and manufacturing, 2001. **32**: p. 619-629.

72. Masters, I., A.R. Khoei e D.T. Gethin. *The Application of Taguchi Methods to the Aluminium Recycling Process. in 4th ASM International Conference on the Recycling of Metals.* 1999. Vienna.

73. Simpson, T.W., R.A. Wysk, B.W. Niebel e P.H. Cohen, *Manufacturing Processes: Integrated Product and Process Design.* 2000, McGraw Hill, New York.

74. Khoshooee, N. e P.D. Coates, *Application of the Taguchi method for consistent polymer melt prodution in injection moulding.* Proc. Instn. Mech. Engrs., 1998. **212 Part B**: p. 611-620.

75. Unal, R., D.O. Stanley e C.R. Joyner, *Propulsion system design optimization using Taguchi methods.*

76. *JMP, The Statistical Discovery Software, versão 5*, SAS Institute Inc.

77. *NP 2123: Materiais Plásticos - Materiais celulares rígidos. Ensaio de compressão.* 1983, Direcção Geral da Qualidade.

78. Nascimento, J.M.d., *Classificação funcional dos revestimentos de piso e dos locais - Classificação "UPEC" e "Gws".* 1991, LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

79. Turaud, J., *La construction des bâtiments.* 5 ed. 1991, Editions du Moniteur, Paris.

80. Figueiredo, M.A.V. e A.A. Fernandes, *O Método de Taguchi no Planeamento e Análise de Operações de Soldadura.* INGENIUM, 1996. **11**: p. 79-85.

81. Ross, P.J., *Aplicações das Técnicas de Taguchi na Engenharia da Qualidade.* 1991, McGraw-Hill, Inc.

82. Roy, R.K., *Design of Experiments using the Taguchi Approach - 16 Steps to Product and Process Improvement.* 2001, John Wiley & Sons, Inc.

83. Kang, J. e M. Hadfield, *Parameter optimization by Taguchi methods for finishing advanced ceramic balls using a novel eccentric lapping machine.* Proc. Instn. Mech. Engrs., 2001. **215 Part B**: p. 69-78.

84. Guimarães, R.C. e J.A.S. Cabral, *Estatística.* 1997, McGraw-Hill, Lisboa.

85. Dean, E.B. e R. Unal. *The mental process o designing for cost. in Conference of the American Association of Cost Engineers.* 1991.

86. Khoei, A.R., I. Masters e D.T. Gethin, *Design optimisation of aluminium recycling processes using Taguchi technique.* Journal of Materials Processing Technology, 2002. **127**: p. 96-106.

87. Rapazote, F., *Reciclagem de mistura de plásticos*. 2001, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

88. *Julien Environmental Technology - Material de divulgação técnica*. 2002, JET - International, Bruxelas.

89. *Informação particular sobre dados da campanha de caracterização de resíduos realizada pela Lipor em 2000*. 2003.

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

A FICHAS TÉCNICAS DOS MATERIAIS VIRGENS A.1

A.1 FICHA TÉCNICA DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE A.2

A.2 FICHA TÉCNICA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE A.10

A.3 FICHA TÉCNICA DO POLIPROPILENO A.16

A.4 FICHA TÉCNICA DO POLIESTIRENO A.25

B ARRANJOS ORTOGONAIS DE TAGUCHI B.1

B.1 ARRANJOS COM DOIS NÍVEIS B.1

B.2 ARRANJOS COM TRÊS NÍVEIS B.3

C ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO C.1

C.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS C.1

C.2 ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO COM POLÍMEROS VIRGENS C.3

C.2.1 PLANO FACTORIAL COMPLETO V1 – 25% DE POLIOLEFINAS C.3

C.2.2 PLANO FACTORIAL COMPLETO V2 – 30% DE POLIOLEFINAS C.4

C.2.3 PLANO FACTORIAL COMPLETO V3 – 20% DE POLIOLEFINAS C.5

C.2.4 CONCLUSÕES C.6

C.3 ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO COM RESÍDUOS C.7

C.3.1 PLANO FACTORIAL COMPLETO R1 – 25% DE POLIOLEFINAS C.7

C.3.2 PLANO FACTORIAL COMPLETO R2 – 30% DE POLIOLEFINAS C.8

C.3.3 PLANO FACTORIAL COMPLETO R3 – 20% DE POLIOLEFINAS C.9

C.3.4 CONCLUSÕES C.10

D DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS GRANULADOS VIRGENS D.1

E DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS RESÍDUOS E.1

F BREVE ABORDAGEM AO *JMP* F.1

G DADOS DE REGRESSÃO G.1

H RELATÓRIOS EXTRAÍDOS DA APLICAÇÃO *JMP* H.1

H.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 1 ..... H.2

H.1.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS H.2

H.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 2 ..... H.9

H.2.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS H.9

H.3 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 3 ..... H.14

H.3.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS H.14

H.3.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN H.19

H.4 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 4 ..... H.22

H.4.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS H.22

H.4.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN H.27

H.5 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 5 ..... H.30

H.5.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS H.30

H.5.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN H.35

H.5.3 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS COM POOLING DO FACTOR MENOS INFLUENTE H.38

H.6 ANÁLISE DE REGRESSÃO H.43

I REVESTIMENTOS DE PISO I.1

I.1 ALGUMAS NOÇÕES SOBRE CLASSIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE PISO I.2

ANEXO A

FICHAS TÉCNICAS DOS MATERIAIS VIRGENS

A.1 FICHA TÉCNICA DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

BM 0580 18.05.2001 Ed.1

Polyethylene

BS2581P

HDPE for Blow Moulding

Description

BS2581P is a high-density polyethylene intended for blow moulding of products with high stiffness and very good environmental stress crack resistance (ESCR).

Applications

BS2581P is recommended for bottles and containers up to 10 liters used for household and industrial chemicals such as detergents, cleaners, motor oils, etc.

Physical Properties

	Typical Value*	Unit	Test Method
Density	958	kg/m^3	ISO 1183
Melt Flow Rate MFR (190°C/2.16 kg)	0.25	g/10 min	ISO 1133
Melt Flow Rate MFR (190°C/5.0 kg)	1.1	g/10 min	ISO 1133
Melt Flow Rate MFR (190°C/21.6 kg)	28	g/10 min	ISO 1133
Tensile Modulus (1mm/min)	1300	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress at Yield (50mm/min)	30	MPa	ISO 527-2
Tensile Strain at Yield (50mm/min)	8	%	ISO 527-2
Flexural Modulus (1mm/min)	1400	MPa	ISO 178
Hardness Shore D	66	-	ISO 868
ESCR (10% Autorox), F_{50}	100	H	ASTM D 1693
Heat Deflection Temperature (0.45 MPa)	80	°C	ISO 75-2

* Data should not be used for specification work

Processing Guidelines

BS2581P is easy to extrude and can be used in all conventional blow-moulding machines. A melt temperature of 170-200°C is recommended.

Temperature

Barrel: 170-190°C
Die: 175-190°C

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polyethylene

BS2581P

Storage and Handling

BS2581P should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light.

Improper storage can initiate degradation which results in odour generation and colour changes, and can have negative effects on the physical properties of the product.

Safety

BS2581P is not classified as a dangerous preparation.

Dust and fines from the product carry a risk of dust explosion. All equipment should be properly earthed. Inhalation of dust should be avoided as it may cause irritation of the respiratory system. Small amounts of fumes are generated during processing of the product. Proper ventilation is therefore required.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

A Safety Data Sheet is available on request. Please contact your Borealis representative for more details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product.

Relating Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

Safety Data Sheet, SDS
Environmental Fact Sheet
Recovery and Disposal of Polyolefins
Information on Emissions from Processing and Fires

Liability statements on:
- Absence of Certain Chemicals
- Compliance to Food Contact Regulations

BOREALIS

Fichas De Datos de Seguridad **02.07.2001 Ed.1**

Polietileno BS2581P

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad/empresa

Nombre comercial: Borealis polyethylene BS2581P
Fabricante: Borealis

2. Composición/información sobre los componentes

El producto es un polietileno copolímero (CAS No. 25087-34-7, con 1-buteno como comónomero).
No contiene componentes peligrosos.

3. Identificación de peligros

El producto no está clasificado como un compuesto peligroso (EC).
La inhalación del polvo puede causar irritación de las vias respiratorias.
Una prolongada inhalación en altas dosis del producto en descomposición podría ocasionar dolores de cabeza o irritación de las vias respiratorias.

4. Primeros auxilios

No se requieren instrucciones especificas.

5. Medidas de lucha contra incendios

Se recomienda el uso de agua a presión, polvo, espuma o dióxido de carbono.
El producto arde, pero no está clasificado como inflamable.
El principal agente tóxico en el humo es elmonóxido de carbono.

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Aspirar o barrer. Cualquier derramamiento de producto debe ser recogido de inmediato para evitar accidentes.

7. Manipulación y almacenamiento

Durante la elaboración y tratamiento térmico del producto, se generan pequeñas cantidades de hidrocarbonos volátiles que requieren una adecuada ventilación.
Una ventilación forzada podría ser conveniente.
La inhalación de polvo y gases de descomposición debe ser evitada.
El polvillo del producto puede generar un riesgo potencial de explosión.
Todo el equipo debe estar provisto de una toma de tierra.

8. Controles de exposición/protección personal

Mantener una ventilación adecuada. Una ventilación forzada podría ser conveniente.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 86 60 00
Fax : +45 45 86 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polyethylene

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto: Sólido.

Intervalo de fusión:	110-140 °C	Inflamabilidad:	> 300 °C
Densidad relativa:	0.9 g/cm^3	Solubilidad:	insoluble en agua

10. Estabilidad y reactividad

El producto es un termoplástico estable, sin ninguna reacción química.

11. Información toxicológica

El producto no es peligroso.

12. Informaciones ecológicas

El producto no se considera peligroso para el medio ambiente.

13. Cconsideraciones sobre la eliminación

Puede reutilizarlo si no se ha contaminado. El producto puede ser incinerado o depositado en un vertedero. Compruebe las regulaciones locales. El quemado correcto no necesita una tecnología especial para el control de salida de humos.

14. Información relativa al transporte

El producto no está regulado por ADR/RID, IMDG o IATA.

15. Información reglamentaria

Etiquetado: Nombre del producto: Borealis polyethylene BS2581P

16. Otras informaciones

Petición: Materia prima de polímero.
Esta ficha de seguridad está emitida por Borealis Corporate HSE&Q/Niri Orlien, de conformidad con la Directiva 91/155/CEE.

BOREALIS

2 (2)

BIBLIOTECA F.E. OTTO

Safety Data Sheet 27.02.2001 Ed.1

Polyethylene
BS2581P

1. IDENTIFICATION OF THE PREPARATION & COMPANY

Trade name: Borealis Polyethylene BS2581P
Manufacturer: Borealis

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

The product is a polyethylene copolymer (CAS No. 25087-34-7, with 1-butene as comonomer).
Contains no substance classified as hazardous, in concentrations which should be taken into account according to EC directives.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

The product is not classified as a dangerous preparation (EC).
Inhalation of dust may irritate the respiratory tract. Prolonged inhalation of high doses of decomposition products may give headache or irritation of the respiratory tract.

4. FIRST AID MEASURES

No specific instruction needed.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

Extinguishing agents: Water in spread jet, dry chemicals, foam or carbon dioxide should be used.
The product burns, but is not classified as flammable. Principal toxicant in the smoke is carbon monoxide.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Suck or sweep up spill. All spill of granules must be removed immediately to prevent slipping accidents.

7. HANDLING AND STORAGE

During processing and thermal treatment of the product, small amounts of volatile hydrocarbons may be released. Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.
Avoid inhalation of dust and decomposition fumes.
Dust from the product gives a potential risk for dust explosion. All equipment shall be grounded.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax: +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polyethylene

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance: Solid granules, odourless.

Melting point:	110-140 °C	Ignition temperature:	> 300 °C
Density:	0.9 – 1.0 g/cm^3	Solubility: insoluble in water.	
Bulk density:	0.5 – 0.6 g/cm^3		

10. STABILITY AND REACTIVITY

The product is a stable thermoplastic, with no chemical reactivity.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

The product is not dangerous.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

The product is not considered dangerous for the environment.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Reuse or recycle if not contaminated. The product may be safely used as fuel or landfilled. Proper combustion does not require any special flue gas control. No leachate is generated in landfills. Check with local regulations.

14. TRANSPORT INFORMATION

The product is not regulated by ADR/RID, IMDG or IATA.

15. REGULATORY INFORMATION

Label; Product name: Borealis Polyethylene BS2581P

16. OTHER INFORMATION

Application: Polymer raw material.

This safety data sheet is issued by Borealis Corporate HSE&Q/Tuuli Kunnas , according to directive 91/155/EEC.

ECA300/3 21.08.2002 Ed.5

polyethylene

BS2581P

STATEMENT ON COMPLIANCE TO FOOD CONTACT REGULATIONS

We confirm that this product fulfils the requirements on materials used for articles or components of articles intended to come into contact with food as described in:

Belgium	Koninlijk Besluit - Arrêté Royal, N. 92-1952 (11.4.1992), N. 93-2561 (9.7.1993) en N. 98-377 (24.11.1997)
The Czech Republic	Vyhlaska Ministerstva zdravotnictvi c. 38/2001 Sb.
Denmark	Sundhedsministeriets Bekentgørelse nr. 1215 (18.12.2000)
EU	Commission Directive 2002/72/EC
Finland	KTM Päätös 400/96, KTM Asetus 1067/2000
Germany	Bedarfgegenständeverordnung 10. April 1992, Änderungen 11. April 1994, 17. April 1997 und 21. Dezember 2000, und BGVV-Empfehlungen (2002), A III Polyethylen, Stand 1.3.2001
Great Britain	Statutory Instruments, 1998 No. 1376, 2000 No. 3162, and BPF-BIBRA (1995), Polymer Specification 4, Polyethylene
The Netherlands	Warenwet (2001), Hoofdstuk 1, Kunststoffen
Norway	Sosial- og helsedepartementets forskrift 21.12.1993
Portugal	Decreto-Lei n.º 123/01 de 17 de Abril
Spain	Real Decretos 2207/1994, 510/1996, 1042/1997, y ANAIP (1982), Anexo 1, Anexo 4
Sweden	Statens Livsmedelsverks kungörelse SLV FS 1993:18, SLV FS 1994:23, SLV FS 1996:3, SLV FS 1997:9 och SLV FS 2000:42
USA	FDA, CFR, Title 21 (2002), 177.1520 (a)(3)(i)(c)(1), (b) and (c)3.1a Olefin polymers
Migration limits	This product can in USA only contact food like honey, chocolate, syrup, liquid sweeteners, condiments, flavour extracts, grated cheese, light and heavy cream, yoghurt and food of Type VIII, Table 1, § 176.170(c) (FDA, CFR, Title 21). Used monomers and additives are not regulated with specific migration limits in above mentioned regulations.
Prepared by	Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

10.06.2001 Ed.1

Polyethylene
BS2581P

STATEMENT ON HEAVY METALS

We certify that manufacturing this product we do not use or intentionally incorporate into it heavy metals as cadmium, chromium (hexavalent), lead and mercury (Directive 94/62/EC).

These materials cannot with normal analytical methods be shown to be present in the product.

Prepared by Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 86 60 00
Fax: +45 45 86 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

A.2 FICHA TÉCNICA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

F 0463 28.08.2001 Ed.7

Polyethylene

FA7234

LDPE for Blown Film

Description

FA7234 is an autoclave, low-density polyethylene grade for production of blown or cast film

Applications

FA7234 is suitable the manufacturing of thin film with good slip and optical properties. FA7234 is also suitable for pouches, automatic packaging, thin shrink films and bags for the textile industry.

Additives

FA7234 contains antioxidant, high concentration of slip and antiblock additives.

Physical Properties

		Typical Value*	Unit	Test Method
Density		923	kg/m^3	ISO 1183
Melt Flow Rate	(190°C/2.16 kg)	3.5	g/10 min	ISO 1133

* Data should not be used for specification work

Processing Guidelines

FA7234 is easily processed on conventional extruders.

Recommended melt temperature range is 140°C to 165°C. Due to differences in screw and die head designs the optimum temperature adjustments are individual and should be sought for each production line.

With suitable equipment FA7234 can be drawn down to 20-25micron.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 86
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 86 60 00
Fax : +45 45 86 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polyethylene

FA7234

Film Properties**

		Typical Value*	Unit	Test Method
Tensile Strength	MD/TD	18/13	MPa	ISO 527-3
Strain at Break	MD/TD	200/300	%	ISO 527-3
Tensile Modulus (0.05-1.05%)	MD/TD	180/170	MPa	ASTM D 882-A
Coefficient of Friction	(Dynamic)	0.20	-	ISO 8295
Haze		8	%	ASTM D 1003
Gloss		100	-	ASTM D 2457
Dart Drop		70	g	ISO 7765/1
Elmendorf Tear Strength	MD/TD	3/2	N	ISO 6383/2

* Data should not be used for specification work

** Film properties are measured on a 40 µm film sample produced on a 60mm W&H extruder with IBC cooling at BUR=1:2,5. MD = machine direction, TD = transverse direction.

Film from **FA7234** has good optical properties and low friction, minimum sealing temperature is low and the sealing range is wide.

Storage and Handling

FA7234 should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light.

Improper storage can initiate degradation which results in odour generation and colour changes, and can have negative effects on the physical properties of the product.

Safety

FA7234 is not classified as a dangerous preparation.

Dust and fines from the product carry a risk of dust explosion. All equipment should be properly earthed. Inhalation of dust should be avoided as it may cause irritation of the respiratory system. Small amounts of fumes are generated during processing of the product. Proper ventilation is therefore required.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

A Safety Data Sheet is available on request. Please contact your Borealis representative for more details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product.

BOREALIS

F 0463 28.08.2001 Ed.7

Polyethylene
FA7234

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product:

Safety Data Sheet, SDS
Environmental fact sheet
Recovery and disposal of Polyolefins
Information on Emissions from Processing and Fires

Liability statements on:
- Absence of Certain Chemicals
- Compliance to Food Contact Regulations.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax: +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Safety Data Sheet 01.03.2001 Ed.1

Polyethylene
FA7234

1. IDENTIFICATION OF THE PREPARATION & COMPANY

Trade name: Borealis Polyethylene FA7234
Manufacturer: Borealis

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

The product is a polyethylene homopolymer (CAS No. 9002-88-4).
Contains no substance classified as hazardous, in concentrations which should be taken into account according to EC directives.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

The product is not classified as a dangerous preparation (EC).
Inhalation of dust may irritate the respiratory tract. Prolonged inhalation of high doses of decomposition products may give headache or irritation of the respiratory tract.

4. FIRST AID MEASURES

No specific instruction needed.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

Extinguishing agents: Water in spread jet, dry chemicals, foam or carbon dioxide should be used.
The product burns, but is not classified as flammable. Principal toxicant in the smoke is carbon monoxide.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Suck or sweep up spill. All spill of granules must be removed immediately to prevent slipping accidents.

7. HANDLING AND STORAGE

During processing and thermal treatment of the product, small amounts of volatile hydrocarbons may be released. Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.
Avoid inhalation of dust and decomposition fumes.
Dust from the product gives a potential risk for dust explosion. All equipment shall be grounded.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax: +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polyethylene

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance: Solid granules, odourless.

Melting point:	110-140 °C	Ignition temperature:	> 300 °C
Density:	0.9 – 1.0 g/cm^3	Solubility: insoluble in water.	
Bulk density:	0.5 – 0.6 g/cm^3		

10. STABILITY AND REACTIVITY

The product is a stable thermoplastic, with no chemical reactivity.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

The product is not dangerous.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

The product is not considered dangerous for the environment.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Reuse or recycle if not contaminated. The product may be safely used as fuel or landfilled. Proper combustion does not require any special flue gas control. No leachate is generated in landfills. Check with local regulations.

14. TRANSPORT INFORMATION

The product is not regulated by ADR/RID, IMDG or IATA.

15. REGULATORY INFORMATION

Label; Product name: Borealis Polyethylene FA7234

16. OTHER INFORMATION

Application: Polymer raw material.

This safety data sheet is issued by Borealis Corporate HSE&Q/Tuuli Kunnas, according to directive 91/155/EEC.

BOREALIS

26.03.2001 Ed.1

Polyethylene
FA7234

STATEMENT ON HEAVY METALS

We certify that manufacturing this product we do not use or intentionally incorporate into it heavy metals as cadmium, chromium (hexavalent), lead and mercury (Directive 94/62/EC).

These materials cannot with normal analytical methods be shown to be present in the product.

Prepared by Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

A.3 FICHA TÉCNICA DO POLIPROPILENO

IM 0559 20.02.2001 Ed. 2

RE420MO

Polypropylene Random Copolymer for Injection Moulding

Description

RE420MO is a specially modified highly transparent polypropylene random copolymer with medium melt flow intended for injection moulding and injection stretch blow moulding. **RE420MO** is specially formulated for high speed injection moulding and contains nucleating and mould release additives allowing high demoulding temperature as well as reduced cooling time.

Products moulded from **RE420MO** have excellent transparency, very good organoleptical properties, good balance of stiffness and impact strength in ambient temperature, and good demoulding properties without plate out or blooming problems.

Applications

RE420MO is designed for transparent injection moulded houseware, closures and food packaging needing good impact strength and excellent organoleptic properties. **RE420MO** is also suitable for injection stretch blow moulding (ISBM).

Example of products successfully moulded with **RE420MO** are:

- Houseware containers
- Appliances requiring good transparency
- Sweet-boxes
- Lids and pails
- Closures
- Bottles

Physical Properties**

	Typical Value*	Unit	Test Method
Density	905	kg/m^3	ISO 1183
Melt Flow Rate MFR (230°C/2.16kg)	13	g/10 min	ISO 1133
Tensile modulus (1 mm/min)	1100	MPa	ISO 527-2
Stress at yield (50 mm/min)	28	MPa	ISO 527-2
Strain at yield (50 mm/min)	12	%	ISO 527-2
Rockwell hardness	80	R-scale	ISO 2039-2
Heat Deflection Temp. (0.45 N/mm^2)	75	°C	ISO 75-2
Charpy impact, notched (+23°C)	6.0	kJ/m^2	ISO 179/1eA

* Data should not be used for specification work
** Values determined on injection moulded specimens acc. to ISO 1873-2 (97), based on 7 days conditioning time.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

RE420MO

Processing Guidelines

The grade can be processed on standard injection moulding machines. Following moulding parameters should be used as guidelines.

Melt temperature	210 – 260°C
Injection speed	High to medium high
Holding pressure	Minimum required to avoid sink marks (typical values are 200 - 500 bars)
Mould temperature	30 – 40°C
Shrinkage	1 - 2%, depending on wall thickness and moulding parameters.

Storage and Handling

The product should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light.

Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of the product.

Safety

RE420MO is not classified as dangerous preparation.

Dust and fines from the product carry a risk of dust explosion. All equipment should be properly earthed. Inhalation of dust should be avoided as it may cause irritation of the respiratory system.
Small amounts of fumes are generated during processing of the product. Proper ventilation is therefore required.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

A Safety Data Sheet is available on request. Please contact your Borealis representative for more details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product.

BOREALIS

IM 0559 20.02.2001 Ed.2

RE420MO

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product:

Recovery and disposal of Polyolefins
Information on Emissions from Processing and Fires
Safety Data Sheet, SDS
Environmental Fact Sheet

Liability statements on:

- Compliance to Food Contact Regulations

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax: +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Safety Data Sheet 01.03.2001 Ed.1

RE420MO

1. IDENTIFICATION OF THE PREPARATION & COMPANY

Trade name: Borealis Polypropylene RE420MO
Manufacturer: Borealis

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

The product is a polypropylene copolymer (CAS No. 9010-79-1, with ethylene as comonomer).
Contains no substance classified as hazardous, in concentrations which should be taken into account according to EC directives.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

The product is not classified as a dangerous preparation (EC).
Inhalation of dust may irritate the respiratory tract. Prolonged inhalation of high doses of decomposition products may give headache or irritation of the respiratory tract.

4. FIRST AID MEASURES

No specific instruction needed.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

Extinguishing agents: Water in spread jet, dry chemicals, foam or carbon dioxide should be used.
The product burns, but is not classified as flammable. Principal toxicant in the smoke is carbon monoxide.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Suck or sweep up spill. All spill of granules must be removed immediately to prevent slipping accidents.

7. HANDLING AND STORAGE

During processing and thermal treatment of the product, small amounts of volatile hydrocarbons may be released. Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.
Avoid inhalation of dust and decomposition fumes.
Dust from the product gives a potential risk for dust explosion. All equipment shall be grounded.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Provide adequate ventilation. Local exhaust ventilation may be necessary.

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polypropylene

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance: Solid granules, odourless.

Melting point:	130-170 °C	Ignition temperature:	> 300 °C
Density:	0.9 – 1.0 g/cm^3	Solubility: insoluble in water.	
Bulk density:	0.5 – 0.6 g/cm^3		

10. STABILITY AND REACTIVITY

The product is a stable thermoplastic, with no chemical reactivity.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

The product is not dangerous.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

The product is not considered dangerous for the environment.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Reuse or recycle if not contaminated. The product may be safely used as fuel or landfilled. Proper combustion does not require any special flue gas control. No leachate is generated in landfills. Check with local regulations.

14. TRANSPORT INFORMATION

The product is not regulated by ADR/RID, IMDG or IATA.

15. REGULATORY INFORMATION

Label; Product name: Borealis Polypropylene RE420MO

16. OTHER INFORMATION

Application: Polymer raw material.

This safety data sheet is issued by Borealis Corporate HSE&Q/Tuuli Kunnas , according to directive 91/155/EEC.

BOREALIS

Environmental Fact Sheet

05.12.2002 Ed.2

Polypropylene
RE420MO

Constituents

The grade contains:
More than 99.5% virgin polypropylene copolymer (Carbon + Hydrogen)
Organic additives approved for food contact.

The grade does not contain:
Restricted chemicals as per Directive 76/769/EEC + amendments
Ozone depleting chemicals as per EU-Regulation 2037/2000
Heavy metals such as Pb, Hg, Cd or Cr(VI) as per Directive 94/62/EC, nor As, Sb or Be in detectable quantities
Known endocrine disrupting substances
Brominated flame retardants, phthalates, azo colorants, benzene
Dioxins, furans, PCB:s or PAH:s
Chlorine traces from catalyst at levels of any concern

Eco Profile

Total energy consumed: 76,6 MJ/kg of granule
Of which energy content: 49,2 MJ/kg (higher heating value)
Eco profile calculated from crude oil to granule, European average

Grade does not create any emissions from the final article

Waste Recovery

Grade can be recovered as material without health hazards
Grade can be used as fuel and produce pure (carbon dioxide and water vapour) combustion products
Grade does not degrade in landfills and produces no leachate

Other documents

Product Safety Data Sheet
Technical Data Sheets
Recovery and disposal of polyolefins
Information on emissions from processing and fires
Quality conformity documents
Specific Statements (upon request)

Prepared by

Corporate Producer Responsibility / Tuuli Kunnas

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 86 60 00
Fax: +45 45 86 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

Page 1 of 1

16.05.2001 Ed.3

Polypropylene

RE420MO

STATEMENT ON POLYMER ADDITIVES AND BSE

In this product we incorporate small amounts of stearates or other materials derived from fatty acids. These are derived from fat, mainly from animal origin. The following can be stated about the fat delivery chain:

- Our suppliers guarantee that their fat supply comes from countries with no BSE and that specific risk materials are not used. Thus the requirements of the Commission Decisions 2000/418/EC and 2001/2/EC regulating the use of materials presenting risks as regards transmissible spongiform encephalophaties (TSE) are fulfilled.

- The process of making stearates include hydrolysis, esterification and hydrogenation steps in different variations depending on the supplier. The common features are that these steps include processing conditions with temperatures above 235 °C, pressures above 30 bars with retention times up to several hours. The final product is obtained through fractionation, neutralisation and purification.

- The subsequent extrusions at our factory granulator and when producing the product take place at 200 °C for several minutes.

The production chain of stearates thus far exceeds the stringent requirements of 200 °C for 20 minutes in Annex II of the EU Directive 99/534/EC, in EU Directives 2000/6/EC and 1999/82/EC (referring to Document EMEA/410/01-Final) and in the Report WHO/CDS/VPH/95.145, meaning that any virus, bacteria or substance causing immunological diseases (TSE; BSE, CJD) is destroyed.

We therefore state that these materials and our product are to be considered safe to use in food, pharmaceutical and cosmetic contact applications with respect to BSE and TSE transmissions.

Prepared by Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

28.06.2001 Ed.1

Polypropylene

RE420MO

STATEMENT ON HEAVY METALS

We certify that manufacturing this product we do not use or intentionally incorporate into it heavy metals as cadmium, chromium (hexavalent), lead and mercury (Directive 94/62/EC).

These materials cannot with normal analytical methods be shown to be present in the product.

Prepared by Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax : +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

PC/3 08.10.2002 Ed.5

Polypropylene

RE420MO

STATEMENT ON COMPLIANCE TO FOOD CONTACT REGULATIONS

We confirm that this product fulfils the requirements on materials used for articles or components of articles intended to come into contact with food as described in:

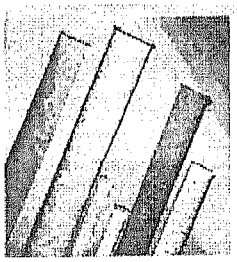
Austria	Kunststoffverordnung Nr. 775/1994, Änderungen Nr. 69/1995, 898/1995, 528/1996, 262/1997 und 93/2001
Belgium	Koninklijk Besluit - Arrêté Royal, N. 92-1952 (11.4.1992), N. 93-2561 (9.7.1993) en N. 98-377 (24.11.1997)
The Czech Republic	Vyhlaska Ministerstva zdravotnictvi c. 38/2001 Sb.
Denmark	Sundhedsministeriets Bekendtgørelse nr. 1215 (18.12.2000)
EU	Commission Directive 2002/72/EC
Finland	KTM Päätös 400/96, KTM Asetus 1067/2000
France	Repression des Fraudes (1997), No. 1227 et Supplément N° 1
Germany	Bedarfsgegenständeverordnung 10. April 1992, Änderungen 11. April 1994, 17. April 1997 und 21.Dezember 2000, und BGVV-Empfehlungen (2002), A VII, Polypropylen, Stand. 1.3.2001
Great Britain	Statutory Instruments, 1998 No. 1376 and 2000 No. 3162, and BPF-BIBRA (1995), Polymer Specification 5, Polypropylene
Italy	Decreti Ministeriale 26.4.1993 N. 220, 28.10.1994 N.735, 24.9.1996 N.572, 6.2.1997 N. 91, 22.7.1998 N. 338, 15.6.2000 N.210, e Decreto Ministeriale 21.3.1973 N. 104, Allegato II, Sezione 1, Parte B
The Netherlands	Warenwet (2001), Hoofdstuk 1, Kunststoffen
Norway	Sosial- og helsedepartementets forskrift 21.12.1993
Portugal	Decreto-Lei n.º 123/01 de 17 de Abril
Spain	Real Decretos 2207/1994, 510/1996, 1042/1997, y ANAIP (1982), Anexo 1, Anexo 4
Sweden	Statens livsmedelsverks kungörelser SLV FS 1993:18, SLV FS 1994:23, SLV FS 1996:3, SLV FS 1997:9 och SLV FS 2000:42
Switzerland	Kunststoffverordnung 26.6.1995, Änderung 30.1.1998
USA	FDA, CFR, Title 21 (2002) 177.1520 (a)(3)(i)(c)(1), (b) and (c)3.1a Olefin polymers
Migration limits	Used monomers and additives are not regulated with specific migration limits in above mentioned regulations.
Prepared by	Corporate Product Liability / Leif Rehn

Borealis A/S
Lyngby Hovedgade 96,
DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)
Telephone: +45 45 96 60 00
Fax: +45 45 96 61 23
www.borealisgroup.com

BOREALIS

A.4 FICHA TÉCNICA DO POLIESTIRENO

POLIMERI EUROPA



Edistir® **R 850E**

Polystyrene

TECHNICAL DATA SHEET

Product description

Super high impact polystyrene with good heat resistance.

Designed for sheet extrusion and thermoforming of deep drawn containers even diluted with high percentage of GP. Suitable for general injection molding of tough medium-walled articles.

Designation: Thermoplastics ISO 2897-PS-I,G,093-03-10-18

Applications

Typical uses are thermoformed food packaging as disposable tumblers, flatwares, yoghurt cups, lids. Injection molding of technical items, shoe heels, reels.

Typical processing data

Extrusion:
- melt temperature 210 - 240°C

Injection molding:
- predrying normally not required
- melt temperature 210 - 260°C
- mold temperature 20 - 60°C

General information

R 850E is certified UL94 HB "all colors" at 1.5 mm (UL file E83071).

This grade in natural version complies by composition with the requirements set by the main Regulations for plastic materials intended for food contact (included the EEC Directive 90/128 and following amendments).

Issue 01/02

POLIMERI EUROPA

Edistir® R 850E

Polystyrene

Properties	Test conditions	Test methods	Units	Values
General				
Density		ISO 1183	g/cm³	1.04
Bulk density		ISO 60	g/cm³	0.65
Water absorption	24 h - 23°C	ISO 62	%	<0.1
Rheological				
Melt flow rate MFR	200°C - 5 kg	ISO 1133	g/10 min	4
Mechanical				
Tensile stress at yield	50 mm/min	ISO 527	MPa	21
Tensile stress at break	50 mm/min	ISO 527	MPa	24
Tensile strain at break	50 mm/min	ISO 527	%	60
Tensile modulus	1 mm/min	ISO 527	MPa	1850
Flexural strength	2 mm/min	ISO 178	MPa	38
Izod impact strength, notched	+23°C - thickness 3.2 mm	ISO 180/4A	J/m	125
	+23°C - thickness 4 mm	ISO 180/1A	kJ/m²	10
	-30°C - thickness 4 mm	ISO 180/1A	kJ/m²	6.5
Rockwell hardness	L/M scale	ISO 2039/2	-	L65
Thermal				
Vicat softening temperature	10 N - 50°C/h	ISO 306/A	°C	99
	50 N - 50°C/h	ISO 306/B	°C	91
Deflection temp. under load (annealed)	1.8 MPa - 120°C/h	ASTM D 648	°C	85
Coefficient of linear thermal expansion		ASTM D 696	10^{-5}/°C	9
Thermal conductivity		ISO 8302	W/(K·m)	0.17
Moulding shrinkage		internal	%	0.4 - 0.7
Flammability				
Flame behaviour	thickness 1.5 mm	UL 94	class	HB
Glow wire test (GWT)	thickness 1.6 mm	IEC 60695-2-1	°C	650
Electrical				
Surface resistivity		IEC 60093	ohm	>1.5·10E+15
Volume resistivity		IEC 60093	ohm·cm	>7·10E+15
Comparative tracking index (CTI)	solution A	IEC 60112	-	500
Dielectric strength		IEC 60243	kV/mm	65
Dielectric constant (relative permittivity)	50 Hz	IEC 60250	-	2.5
Dissipation factor	50 Hz	IEC 60250	-	3·10E-4

Issue 01/02

All indicated data refer to natural grades.
The data, information and suggestions are provided for guidance purposes only.
The Company accepts no responsibility for the results obtained therefrom, as neither for their utilization in infringement of possible patent rights.
However the Company will provide the guaranteed values for each product on demand.

Polimeri Europa SRL
Divisione Elastomeri e Stirenici
Piazza Boldrini, 1
I-20097 San Donato Milanese - Milano

e-mail: stir.pst@polimerieuropa.com
www.polimerieuropa.it

ANEXO B

ARRANJOS ORTOGONAIS DE TAGUCHI

B.1 ARRANJOS COM DOIS NÍVEIS

Apresentam-se de seguida alguns dos arranjos ortogonais de Taguchi com dois níveis.

Tabela B.1 – Matriz L4

Ensaio nº	Factores		
	1	2	3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Tabela B.2 – Matriz L8

Ensaio nº	Factores						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Tabela B.3 – Matriz L12

Ensaio nº	Factores										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2
4	1	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2
5	1	2	2	1	2	2	1	2	1	2	1
6	1	2	2	2	1	2	2	1	2	1	1
7	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1
8	2	1	2	1	2	2	2	1	1	1	2
9	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1
10	2	2	2	1	1	1	1	2	2	1	2
11	2	2	1	2	1	2	1	1	1	2	2
12	2	2	1	1	2	1	2	1	2	2	1

Tabela B.4 – Matriz L16

Ensaio nº	Factores														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

B.2 ARRANJOS COM TRÊS NÍVEIS

Apresentam-se de seguida alguns dos arranjos ortogonais de Taguchi com três níveis.

Tabela B.5 – Matriz L9

Ensaio nº	Factores			
	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tabela B.6 – Matriz L18

Ensaio nº	Factores							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3
13	2	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3
15	2	2	3	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2
17	2	3	2	1	3	1	2	3
18	2	3	3	2	1	2	3	1

Tabela B.7 - Matriz L27

Ensaio nº	Factores												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2

ANEXO C

ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO

C.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nas séries 1 e 2 deste estudo a composição das misturas foi obtida da seguinte forma:

- Fixou-se a percentagem de poliolefinas;
- Fixou-se a percentagem de PVC;
- A percentagem de PET e PS foi obtida por diferença a 100%, mas sempre dividida em partes iguais entre estes dois componentes.

Este método não conduz necessariamente ao melhor empacotamento da mistura, ou seja, o pressuposto de que o PET e o PS devem aparecer na mistura em iguais proporções pode não ser a melhor opção.

Com o objectivo de modificar este procedimento, e obter misturas correspondentes ao máximo empacotamento nas gamas fixadas, foram realizados algumas séries de ensaios utilizando planos factoriais completos de nove experiências, de dois factores a três níveis, de tal forma que a proporção entre PET e PS fosse variada em todos os ensaios.

Foram testadas três composições, respectivamente com 20, 25 e 30% de poliolefinas, partindo da percentagem identificada como sendo a melhor na primeira série de experiências (25% de poliolefinas).

A metodologia usada foi a seguinte:

- ⇨ Fixou-se a massa total da amostra em 10 g;
- ⇨ Pesaram-se as massas de cada componente a incluir na mistura, excluindo as poliolefinas, que se supõem ser os componentes ligantes da mistura (de acordo com as proporções encontradas para cada caso);
- ⇨ Misturaram-se os componentes referidos (PS, PET e PVC);
- ⇨ Mediu-se o volume da mistura resultante, para encontrar o melhor empacotamento (menor volume);

A matriz genérica do plano factorial referido foi a seguinte (Tabela C.1):

Tabela C.1 – Plano factorial completo de dois factores a 3 níveis

Ensaio nº	Nível PS	Nível PVC
1	1	1
2	1	2
3	1	3
4	2	1
5	2	2
6	2	3
7	3	1
8	3	2
9	3	3

Estes ensaios foram realizados para as resinas virgens (planos factoriais completos V1, V2 e V3) e para os resíduos (planos factoriais completos R1, R2 e R3), utilizados nas experiências, dado que os materiais apresentavam características bastante diferentes.

C.2 ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO COM POLÍMEROS VIRGENS

C.2.1 PLANO FACTORIAL COMPLETO V1 – 25% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 25%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 75%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram os apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2 – Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final três vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.3. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.3 – Proporção de PS, PVC e PET na mistura de plásticos virgens e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 25%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)			
					a	b	c	Média
1	25	10	5	60	11,0	10,7	10,5	10.7
2	25	10	10	55	11,7	11,5	11,0	11,4
3	25	10	15	50	11,5	11,5	11,7	11,6
4	25	30	5	40	12,5	12,5	12,1	12,4
5	25	30	10	35	11,5	11,7	12,0	11,7
6	25	30	15	30	12,7	12,5	12,5	12,6
7	25	50	5	20	12,7	13,5	13,5	13,2
8	25	50	10	15	13,5	14,0	14,0	13,8
9	25	50	15	10	14,0	13,7	14,0	13,9

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 1).

Daqui resulta que a composição da mistura referida como 25% de poliolefinas, é:

- 25% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 5% de PVC;
- 60% de PET.

C.2.2 PLANO FACTORIAL COMPLETO V2 – 30% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 30%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 70%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram:

Tabela C.4 – Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final três vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.5. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.5 – Proporção de PS, PVC e PET na mistura de plásticos virgens e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 30%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)			
					a	b	c	Média
1	30	10	5	55	10,5	10,0	10,3	10.3
2	30	10	10	50	10,7	10,7	10,5	10,6
3	30	10	15	45	10,5	11,0	11,0	10,8
4	30	30	5	35	11,5	11,0	11,0	11,2
5	30	30	10	30	11,0	11,3	11,5	11,3
6	30	30	15	25	11,5	11,5	11,7	11,6
7	30	50	5	15	12,5	12,5	12,5	12,5
8	30	50	10	10	12,5	12,7	13,0	12,7
9	30	50	15	5	12,7	13,0	13,0	12,9

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 1).

Daqui resulta que a composição da mistura referida como 30% de poliolefinas é:

- 30% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 5% de PVC;
- 55% de PET.

C.2.3 PLANO FACTORIAL COMPLETO V3 – 20% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 20%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 80%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram:

Tabela C.6 – Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final três vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.7. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.7 – Proporção de PS, PVC e PET na mistura de plásticos virgens e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 20%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)			
					a	b	c	Média
1	20	10	5	65	11,3	11,1	11,3	11,2
2	20	10	10	60	11,3	11,5	11,3	11,4
3	20	10	15	55	11,7	12,0	11,7	11,8
4	20	30	5	45	13,3	13,0	13,3	13,2
5	20	30	10	40	12,3	12,8	12,3	12,5
6	20	30	15	35	12,5	12,5	11,8	12,3
7	20	50	5	25	13,5	13,7	13,3	13,5
8	20	50	10	20	14,3	14,0	14,0	14,1
9	20	50	15	15	14,5	14,0	14,0	14,2

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 2).
Daqui resulta que a composição da mistura referida como 20% de poliolefinas é:

- 20% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 10% de PVC;
- 60% de PET.

C.2.4 CONCLUSÕES

De uma maneira geral pode concluir-se dos ensaios realizados com resinas virgens que, uma vez fixada a proporção de poliolefinas na mistura, o grau de empacotamento é tanto maior quanto menor for a proporção de PS na mistura e quanto maior for a proporção de PET na mesma.

C.3 ENSAIOS DE EMPACOTAMENTO COM RESÍDUOS

C.3.1 PLANO FACTORIAL COMPLETO R1 – 25% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 25%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 75%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram:

Tabela C.8 – Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final duas vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.9. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.9 – Proporção de PS, PVC e PET na mistura de resíduos e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 25%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)		
					a	b	Média
1	25	10	5	60	25,0	24,0	24,5
2	25	10	10	55	28,0	27,0	27,5
3	25	10	15	50	30,0	31,0	30,5
4	25	30	5	40	25,5	26,5	26,0
5	25	30	10	35	29,0	28,0	28,5
6	25	30	15	30	30,0	31,0	30,5
7	25	50	5	20	29,0	30,0	29,5
8	25	50	10	15	32,0	32,0	32,0
9	25	50	15	10	34,0	34,0	34,0

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 1).

Daqui resulta que a composição da mistura referida como 25% de poliolefinas é:

- 25% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 5% de PVC;
- 60% de PET.

C.3.2 PLANO FACTORIAL COMPLETO R2 - 30% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 30%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 70%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram:

Tabela C.10 - Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final três vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.11. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.11 - Proporção de PS, PVC e PET na mistura de resíduos e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 30%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)		
					a	b	Média
1	30	10	5	55	24,0	24,0	24,0
2	30	10	10	50	26,0	24,0	25,0
3	30	10	15	45	27,0	27,5	27,2
4	30	30	5	35	25,5	25,5	25,5
5	30	30	10	30	27,5	29,0	28,2
6	30	30	15	25	28,0	29,5	28,8
7	30	50	5	15	27,5	27,5	27,5
8	30	50	10	10	31,0	30,0	30,5
9	30	50	15	5	35,5	34,0	34,5

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 1).

Daqui resulta que a composição da mistura referida como 30% de poliolefinas é:

- 30% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 5% de PVC;
- 55% de PET.

C.3.3 PLANO FACTORIAL COMPLETO R3 – 20% DE POLIOLEFINAS

A percentagem fixada para as poliolefinas foi de 20%, pelo que a percentagem total dos outros materiais é de 80%. Os níveis fixados para o PS e para o PVC foram:

Tabela C.12 – Níveis definidos para os dois factores considerados

Níveis/factores	PS (%)	PVC (%)
Nível 1	10	5
Nível 2	30	10
Nível 3	50	15

Daqui resultará a combinação para a composição da mistura. Para cada combinação mediu-se o volume final três vezes. Os resultados são apresentados na Tabela C.13. Os ensaios realizados tiveram por base a massa total da amostra de 10 g.

Tabela C.13 – Proporção de PS, PVC e PET na mistura de resíduos e volumes, fixando a percentagem de poliolefinas em 20%

Ensaio nº	Poliolefinas (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Volume total PS+PVC+PET (ml)		
					a	b	Média
1	20	10	5	65	26,5	25,5	26
2	20	10	10	60	29,0	29,0	29,0
3	20	10	15	55	30,5	30,0	30,2
4	20	30	5	45	30,0	29,0	29,5
5	20	30	10	40	30,5	30,5	30,5
6	20	30	15	35	33,0	32,0	32,5
7	20	50	5	25	32,5	34,0	33,2
8	20	50	10	20	33,0	31,5	32,2
9	20	50	15	15	35,0	34,0	34,5

Da análise dos valores apresentados pode concluir-se que o menor volume se consegue para as condições da experiência 1 (PS: nível 1 e PVC: nível 1).

Daqui resulta que a composição da mistura referida como 20% de poliolefinas é:

- 20% de poliolefinas;
- 10% de PS;
- 5% de PVC;
- 65% de PET.

C.3.4 CONCLUSÕES

Pode concluir-se dos ensaios realizados que, uma vez fixada a proporção de poliolefinas na mistura, o grau de empacotamento é tanto maior quanto menor for a proporção de PS e PVC na mistura e quanto maior for a proporção de PET na mesma.

ANEXO D

CURVAS GRANULOMETRICAS DOS GRANULADOS VIRGENS

Apresentam-se de seguida (Figuras D.1 a D.6) as curvas granulométricas dos materiais utilizados na série de experiências 3.

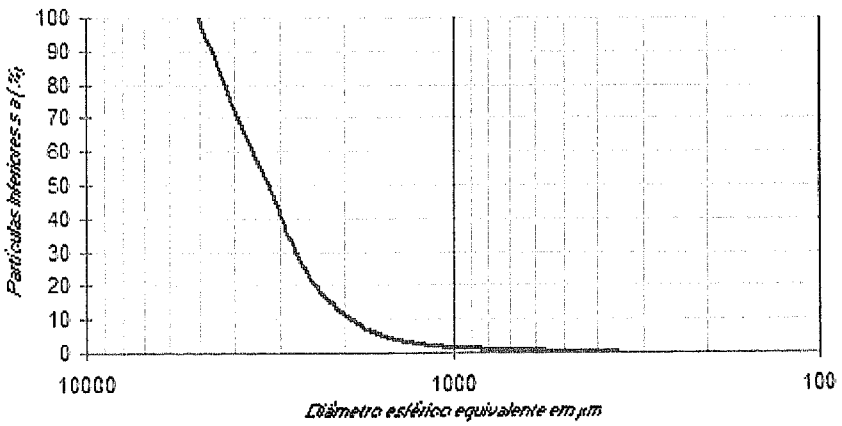


Figura D.1 – Distribuição granulométrica do PEBD

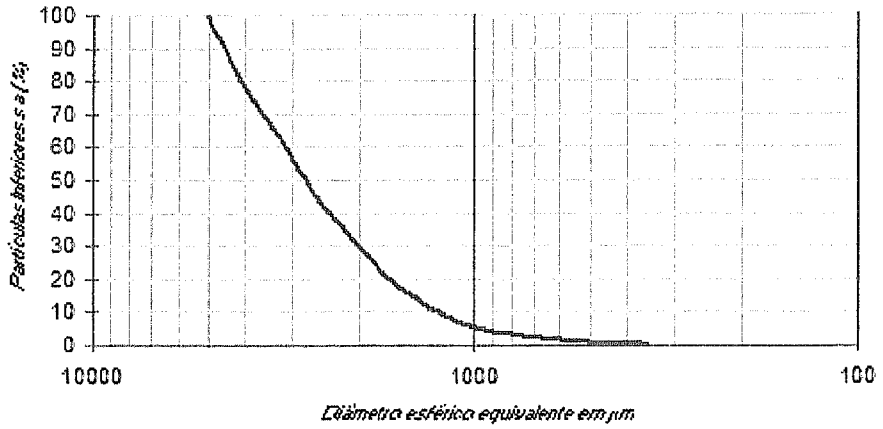


Figura D.2 – Distribuição granulométrica do PEAD

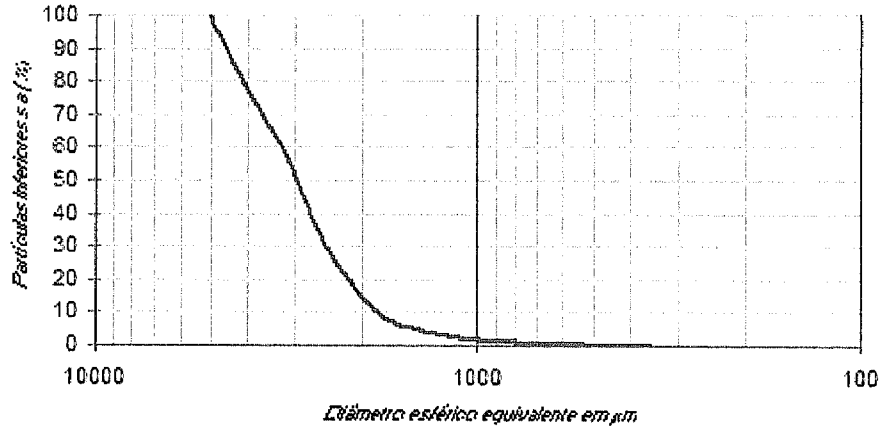


Figura D.3 – Distribuição granulométrica do PP

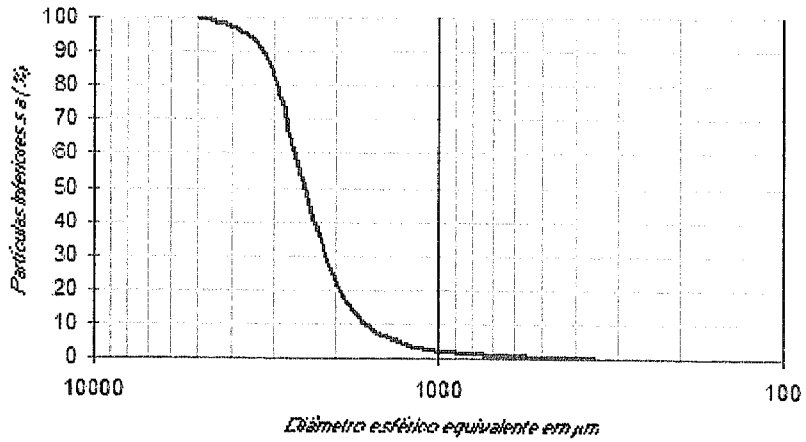


Figura D.4 – Distribuição granulométrica do PS

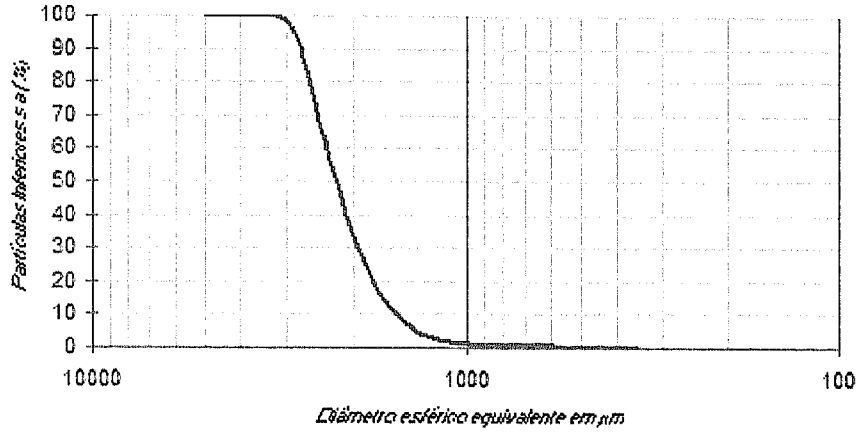


Figura D.5 – Distribuição granulométrica do PET

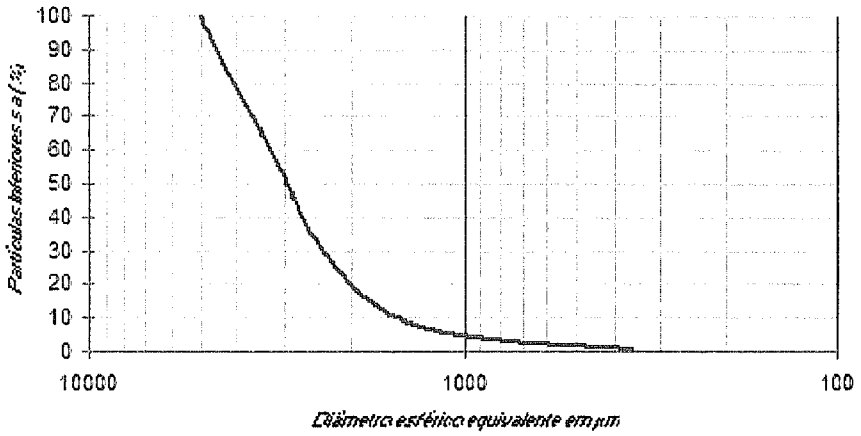


Figura D.6 – Distribuição granulométrica do PVC

ANEXO E

CURVAS GRANULOMETRICAS DOS RESÍDUOS

Apresentam-se de seguida as curvas granulométricas dos materiais utilizados nas séries de experiências 4 e 5 (Figuras E.1 a E.6). As distribuições de tamanhos apresentadas são resultantes da moagem utilizando a grelha do moinho 4,0 mm.

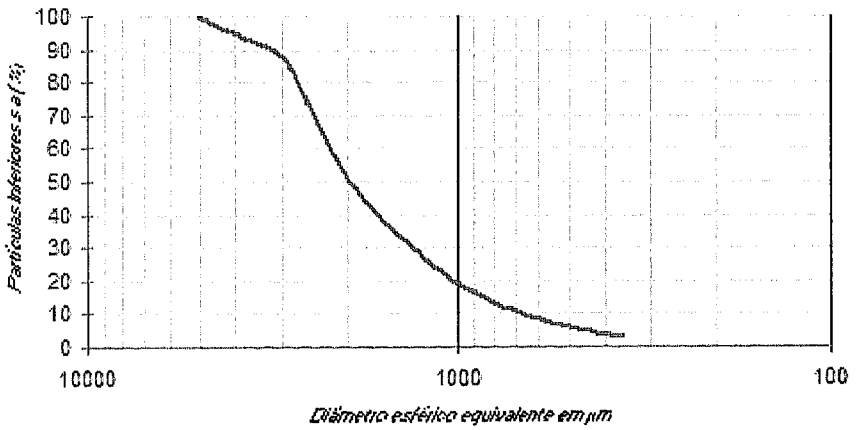


Figura E.1 – Distribuição granulométrica do resíduo de PEBD (mais fino)

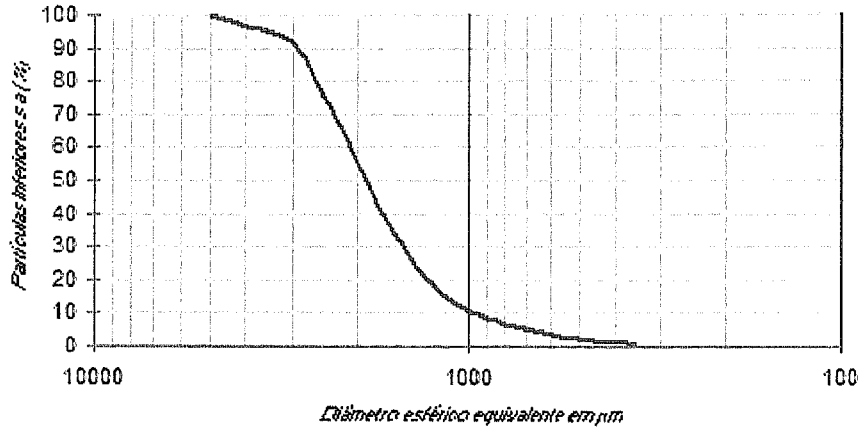


Figura E.2 – Distribuição granulométrica do resíduo de PEAD (mais fino)

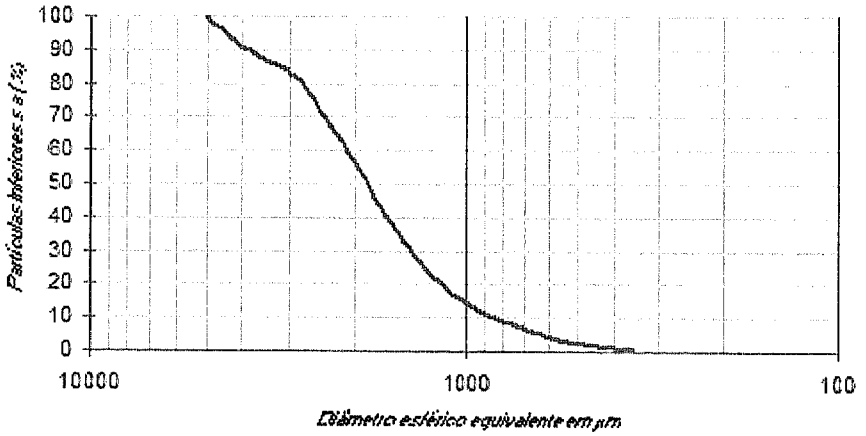


Figura E.3 – Distribuição granulométrica do resíduo de PP (mais fino)

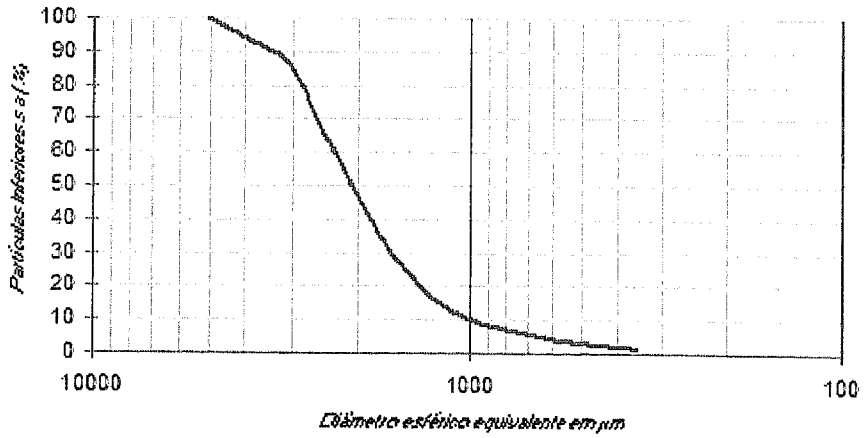


Figura E.4 – Distribuição granulométrica do resíduo de PS (mais fino)

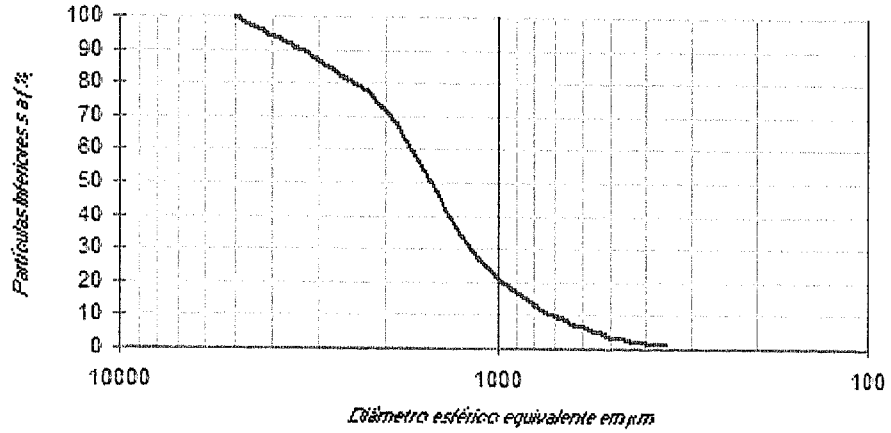


Figura E.5 – Distribuição granulométrica do resíduo de PVC (mais fino)

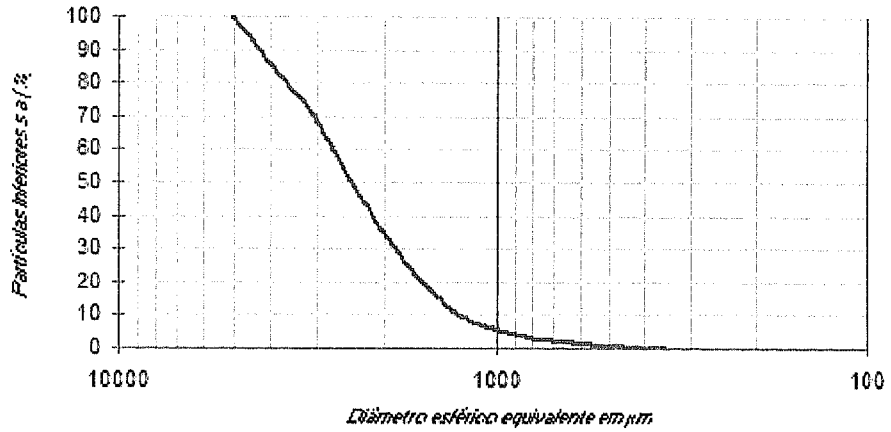


Figura E.6 – Distribuição granulométrica de resíduo de PET (mais fino)

As curvas granulométricas seguintes (Figuras E.7 a E.12) são relativas aos resíduos mais grosseiros utilizados para a realização de alguns ensaios com o molde quadrangular. As distribuições de tamanhos apresentadas são resultantes da moagem utilizando a grelha do moinho de 10,0 mm.

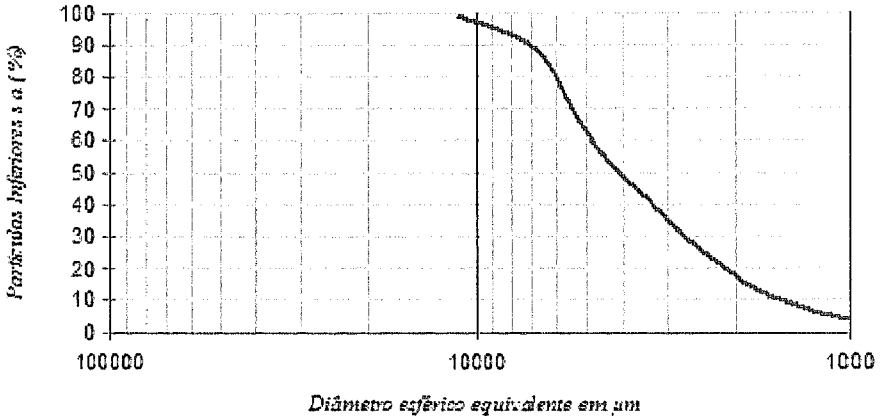


Figura E.7 – Distribuição granulométrica de resíduo de PEBD (mais grosseiro)

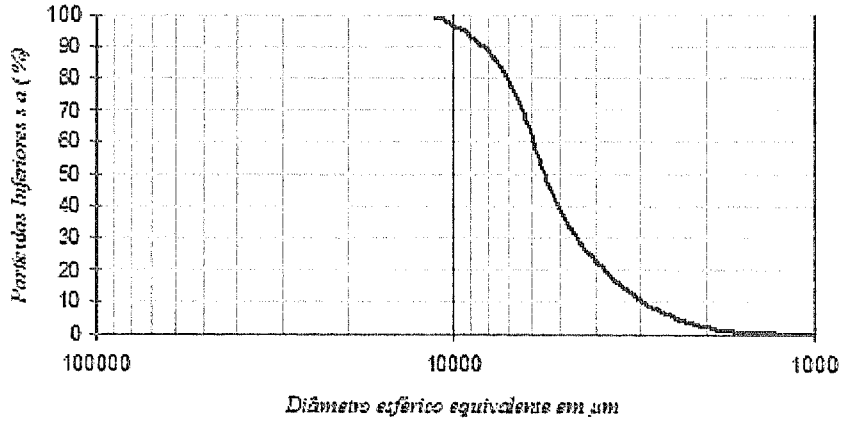


Figura E.8 – Distribuição granulométrica de resíduo de PEAD (mais grosseiro)

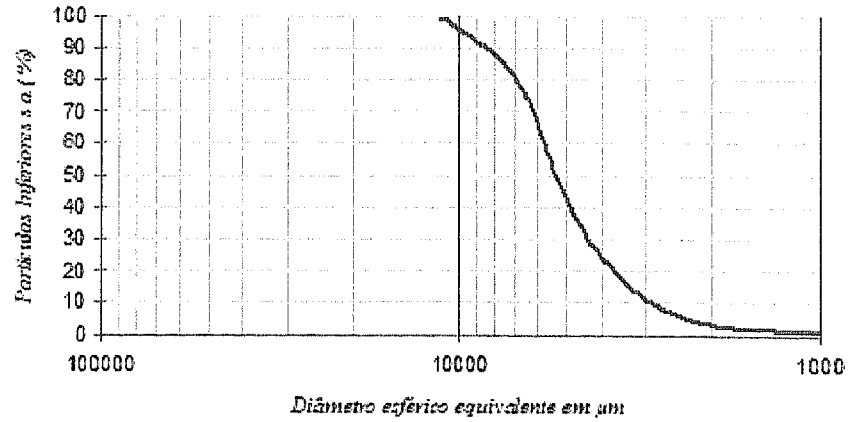


Figura E.9 – Distribuição granulométrica de resíduo de PP (mais grosseiro)

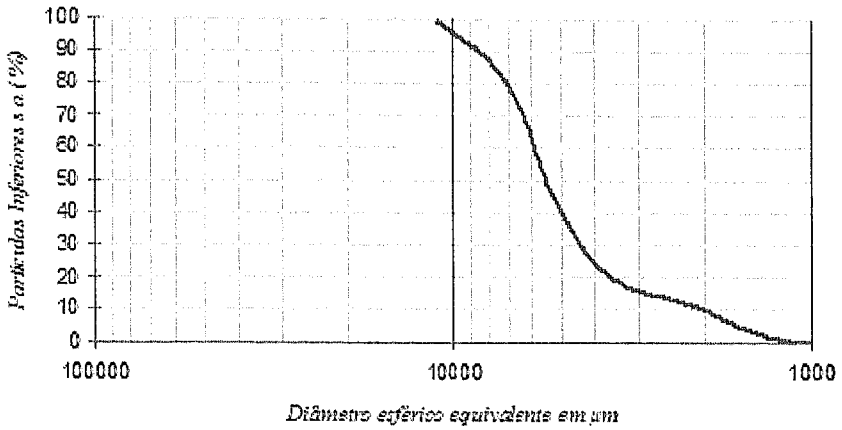


Figura E.10 – Distribuição granulométrica de resíduo de PS (mais grosseiro)

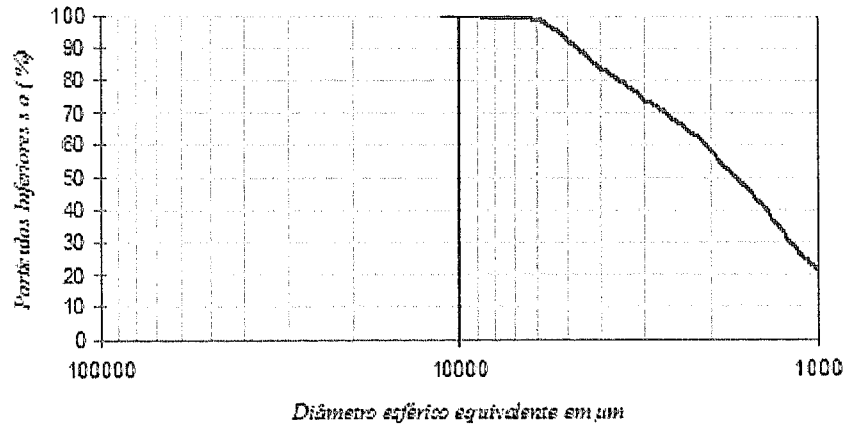


Figura E.11 – Distribuição granulométrica de resíduo de PVC (mais grosseiro)

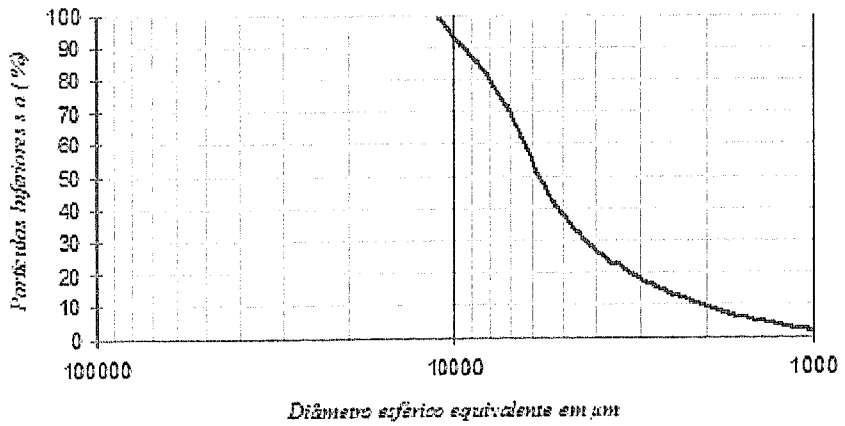


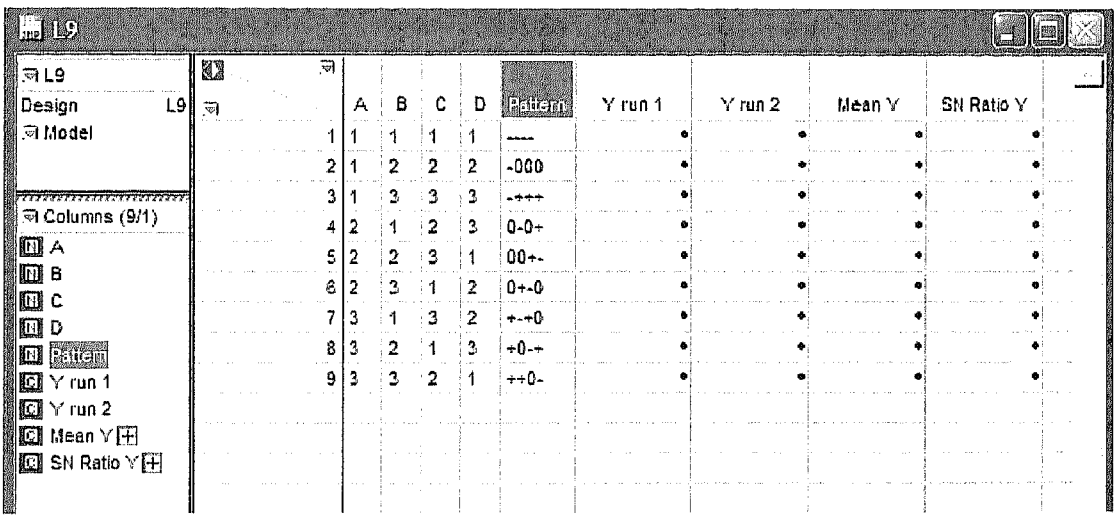
Figura E.12 – Distribuição granulométrica de resíduo de PET (mais grosseiro)

ANEXO F

BREVE ABORDAGEM AO *JMP*

No tratamento estatístico realizado foram utilizadas como ferramentas duas opções da aplicação informática *JMP, The Statistical Discovery Software*, versão 5, que têm por base os métodos estatísticos apresentados no ponto 2.6.

Se for utilizada a opção do *JMP* [Taguchi Arrays] do bloco de planeamento de experiências, o menu de entrada de dados é do tipo a seguir apresentado, para uma matriz L9, com quatro factores a três níveis, em que cada ensaio foi replicado uma vez.



	A	B	C	D	Pattern	Y run 1	Y run 2	Mean Y	SN Ratio Y
1	1	1	1	1	----	•	•	•	•
2	1	2	2	2	-000	•	•	•	•
3	1	3	3	3	-+++	•	•	•	•
4	2	1	2	3	0-0+	•	•	•	•
5	2	2	3	1	00+-	•	•	•	•
6	2	3	1	2	0+-0	•	•	•	•
7	3	1	3	2	+-+0	•	•	•	•
8	3	2	1	3	+0-+	•	•	•	•
9	3	3	2	1	++0-	•	•	•	•

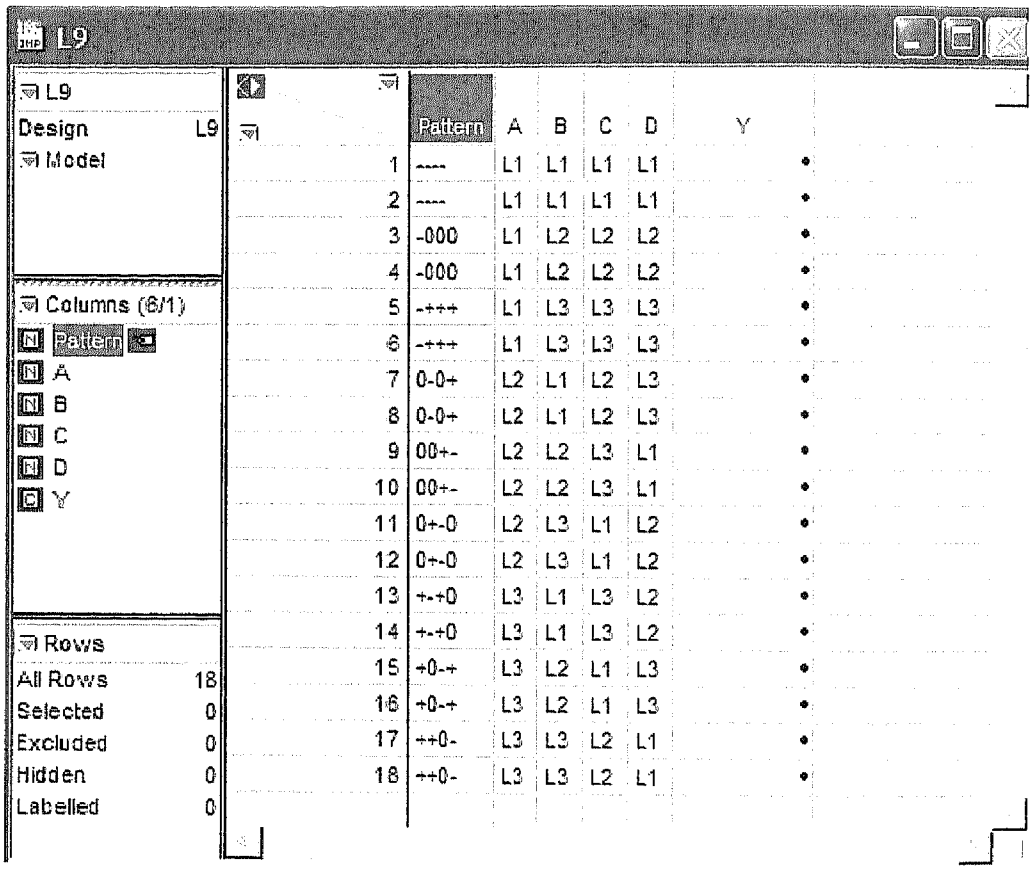
Figura F.1 – Menu de entrada de dados para uma matriz L9 na opção Taguchi Arrays, da aplicação *JMP*

Como se pode ver da imagem apresentada, nesta opção ao introduzir-se os valores das observações para cada réplica o programa calcula a média e o indíce sinal/ruído (SN Ratio Y, apresentado na figura).

Sempre que possível, esta foi a opção utilizada, pois, tal como foi referido na apresentação dos métodos estatísticos, é mais recomendável efectuar o tratamento dos dados a partir do índice S/R. No entanto, desta forma, as 18 observações da resposta são transformadas em apenas 9 observações de S/R, o que, para uma matriz semelhante à apresentada na figura se irá traduzir em zero graus de liberdade para o termo do erro.

Nestes casos, a análise foi complementada com a opção do *JMP* Screening Design também do bloco de planeamento de experiências, para que as réplicas sejam analisadas como observações independentes (efectivamente 18 observações).

A entrada de dados é do tipo da que a seguir se apresenta:



	Pattern	A	B	C	D	Y
1	----	L1	L1	L1	L1	•
2	----	L1	L1	L1	L1	•
3	-000	L1	L2	L2	L2	•
4	-000	L1	L2	L2	L2	•
5	-+++	L1	L3	L3	L3	•
6	-+++	L1	L3	L3	L3	•
7	0-0+	L2	L1	L2	L3	•
8	0-0+	L2	L1	L2	L3	•
9	00+-	L2	L2	L3	L1	•
10	00+-	L2	L2	L3	L1	•
11	0+-0	L2	L3	L1	L2	•
12	0+-0	L2	L3	L1	L2	•
13	+-+0	L3	L1	L3	L2	•
14	+-+0	L3	L1	L3	L2	•
15	+0-+	L3	L2	L1	L3	•
16	+0-+	L3	L2	L1	L3	•
17	++0-	L3	L3	L2	L1	•
18	++0-	L3	L3	L2	L1	•

Figura F.2 - Menu de entrada de dados para uma matriz L9 na opção Screening Design, da aplicação *JMP*

Ao correr o modelo, a aplicação apresenta uma série de resultados que nos permitem calcular as contribuições de cada factor para a variação na variável que estamos a optimizar.

Os quadros relevantes para a análise apresentada nos capítulos de resultados são os apresentdos nas Figuras F.3 a F.5.

Response y

Summary of Fit

RSquare	0.676261
RSquare Adj	0.638906
Root Mean Square Error	4.005778
Mean of Response	7.9
Observations (or Sum Wgts)	30

Figura F.3 – Exemplo de tabela de síntese do ajuste efectuado

Da Figura F.3 pode ser retirada a seguinte informação:

Tabela F.1 – Correspondência entre alguma terminologia da aplicação JMP e da usada na abordagem experimental

Notação JMP	**Notação utilizada na abordagem experimental**
Observations	T
Mean of Response	$\overline{T}$

Response y

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	871.4974	290.499	18.1039
Error	26	417.2026	16.046	Prob > F
C. Total	29	1288.7000		<.0001

Figura F.4 – Exemplo de tabela ANOVA para o modelo global utilizado

Response y

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Drug	2	2	68.55371	2.1361	0.1384
x	1	1	577.89740	36.0145	<.0001

Figura F.5 - Exemplo de tabela ANOVA por factor

Relativamente às Figuras F.4 e F.5 a correspondência entre as diferentes terminologias usadas é a apresentada na Tabela F.2.

Tabela F.2 - Correspondência entre alguma terminologia da aplicação JMP e da usada na abordagem experimental

Notação JMP	**Notação utilizada na abordagem experimental**
Source	Fonte de variação
DF	υ
Sum of squares	SS
Mean Square	DQM
F Ratio	Razão F
Prob>F	*P-value*

ANEXO G

DADOS DE REGRESSÃO

Apresentam-se na tabela seguinte os dados usados na análise de regressão realizada com os dados das séries experimentais 4 e 5.

Tabela G.1 – Dados utilizados na análise de regressão apresentada capítulo 4

ID	Composição	Temperatura	Tempo	Pressão	Resistência
4.1a	20	190	30	70	2963
4.1b	20	190	30	70	3639
4.2a	20	210	45	140	3240
4.2b	20	210	45	140	3355
4.3a	20	230	60	210	5956
4.3b	20	230	60	210	7943
4.4a	25	190	45	210	5557
4.4b	25	190	45	210	3410
4.5a	25	210	60	70	9404
4.5b	25	210	60	70	8925
4.6a	25	230	30	140	4934
4.6b	25	230	30	140	5779
4.7a	30	190	60	140	7623
4.7b	30	190	60	140	8406
4.8a	30	210	30	210	5095
4.8b	30	210	30	210	2694
4.9a	30	230	45	70	11288
4.9b	30	230	45	70	11732
conf 4a	30	230	60	70	11929
conf 4b	30	230	60	70	12907
5.1a	30	190	60	30	11964
5.1b	30	190	60	30	10964
5.2a	30	210	75	50	12809
5.2b	30	210	75	50	12527
5.3a	30	230	90	70	8290
5.3b	30	230	90	70	11307
5.4a	35	190	75	70	10492
5.4b	35	190	75	70	11700
5.5a	35	210	90	30	11264
5.5b	35	210	90	30	10375
5.6a	35	230	60	50	7052
5.6b	35	230	60	50	10943
5.7a	40	190	90	50	11170
5.7b	40	190	90	50	12840
5.8a	40	210	60	70	11798
5.8b	40	210	60	70	9422
5.9a	40	230	75	30	5076
5.9b	40	230	75	30	9710
conf 5a	30	190	90	50	14742
conf 5b	30	190	90	50	11815

ANEXO H

RELATÓRIOS EXTRAÍDOS DA APLICAÇÃO *JMP*

Apresentam-se de seguida os relatórios extraídos da aplicação JMP, para todas as séries experimentais realizadas e para a análise de regressão.

H.1 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 1

H.1.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS

Least Squares Fit

Response Mean Y

Summary of Fit

RSquare	0,999176
RSquare Adj	0,992998
Root Mean Square Error	215,1468
Mean of Response	6013,156
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	15	112293117	7486208	161,7306
Error	2	92576	46288	Prob > F
C. Total	17	112385694		0,0062

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6013,1556	50,71059	118,58	<.0001
Pressão[1]	-402,51	50,71059	-7,94	0,0155
Composição[1]	2181,8178	71,7156	30,42	0,0011
Composição[2]	-1098,148	71,7156	-15,31	0,0042
Temperatura[1]	498,26111	71,7156	6,95	0,0201
Temperatura[2]	110,73611	71,7156	1,54	0,2626
tempo[1]	-1661,731	71,7156	-23,17	0,0019
tempo[2]	795,57278	71,7156	11,09	0,0080
G_olefinas[1]	-1371,753	71,7156	-19,13	0,0027
G_olefinas[2]	464,51444	71,7156	6,48	0,0230
G_PVC[1]	-374,8897	71,7156	-5,23	0,0347
G_PVC[2]	430,12528	71,7156	6,00	0,0267
G_PS[1]	70,671944	71,7156	0,99	0,4283
G_PS[2]	125,60528	71,7156	1,75	0,2220
G_PET[1]	1193,5678	71,7156	16,64	0,0036
G_PET[2]	61,847778	71,7156	0,86	0,4794

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Pressão	1	1	2916257	63,0022	0,0155
Composição	2	2	42843588	462,7922	0,0022
Temperatura	2	2	3788425	40,9222	0,0239
tempo	2	2	24887108	268,8120	0,0037
G_olefinas	2	2	17523372	189,2857	0,0053
G_PVC	2	2	1971606	21,2971	0,0448
G_PS	2	2	355776	3,8431	0,2065
G_PET	2	2	18026984	194,7257	0,0051

Effect Details

Pressão

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	5610,6456	71,715602	5610,65
2	6415,6656	71,715602	6415,67

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6194,9733	87,833316	6194,97
2	4915,0075	87,833316	4915,01
3	4929,4858	87,833316	4929,49

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6511,4167	87,833316	6511,42
2	6123,8917	87,833316	6123,89
3	5404,1583	87,833316	5404,16

tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	4351,4242	87,833316	4351,42
2	6808,7283	87,833316	6808,73
3	6879,3142	87,833316	6879,31

G_olefinas

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	4641,4025	87,833316	4641,40
2	6477,6700	87,833316	6477,67
3	6920,3942	87,833316	6920,39

G_PVC

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	5638,2658	87,833316	5638,27
2	6443,2808	87,833316	6443,28
3	5957,9200	87,833316	5957,92

G_PS

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6083,8275	87,833316	6083,83
2	6138,7608	87,833316	6138,76
3	5816,8783	87,833316	5816,88

G_PET

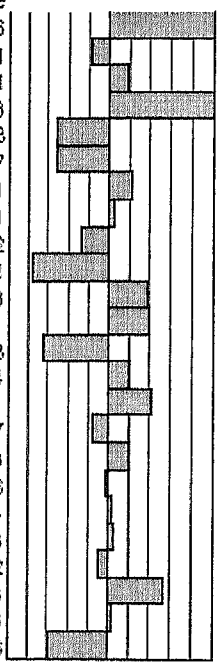
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	7206,7233	87,833316	7206,72
2	6075,0033	87,833316	6075,00
3	4757,7400	87,833316	4757,74

Scaled Estimates

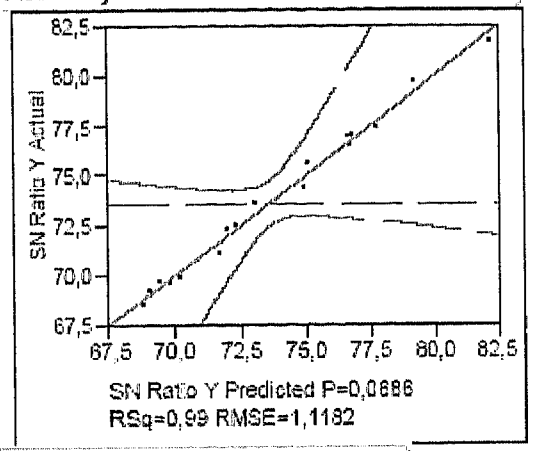
Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6013,1556	50,71059	118,58	<.0001
Pressão[1]	-402,51	50,71059	-7,94	0,0155
Pressão[2]	402,51	50,71059	7,94	0,0155
Composição[1]	2181,8178	71,7156	30,42	0,0011
Composição[2]	-1098,148	71,7156	-15,31	0,0042
Composição[3]	-1083,67	71,7156	-15,11	0,0044
Temperatura[1]	498,26111	71,7156	6,95	0,0201
Temperatura[2]	110,73611	71,7156	1,54	0,2626
Temperatura[3]	-608,9972	71,7156	-8,49	0,0136
tempo[1]	-1661,731	71,7156	-23,17	0,0019
tempo[2]	795,57278	71,7156	11,09	0,0080
tempo[3]	866,15961	71,7156	12,08	0,0068
G_olefinas[1]	-1371,753	71,7156	-19,13	0,0027
G_olefinas[2]	464,51444	71,7156	6,48	0,0230
G_olefinas[3]	907,23861	71,7156	12,65	0,0062
G_PVC[1]	-374,8897	71,7156	-5,23	0,0347
G_PVC[2]	430,12528	71,7156	6,00	0,0267
G_PVC[3]	-55,23556	71,7156	-0,77	0,5217
G_PS[1]	70,671944	71,7156	0,99	0,4263
G_PS[2]	125,60528	71,7156	1,75	0,2220
G_PS[3]	-196,2772	71,7156	-2,74	0,1116
G_PET[1]	1193,5678	71,7156	16,64	0,0036
G_PET[2]	61,847778	71,7156	0,86	0,4794
G_PET[3]	-1255,416	71,7156	-17,51	0,0032



Response SN Ratio Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,990566
RSquare Adj	0,919815
Root Mean Square Error	1,118175
Mean of Response	73,63925
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	15	262,57850	17,5052	14,0007
Error	2	2,50063	1,2503	Prob > F
C. Total	17	265,07913		0,0686

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	73,639247	0,263556	279,41	<.0001
Pressão[1]	-0,23455	0,263556	-0,89	0,4674
Composição[1]	2,3700626	0,372725	6,36	0,0239
Composição[2]	-1,196814	0,372725	-3,21	0,0848
Temperatura[1]	1,2425293	0,372725	3,33	0,0794
Temperatura[2]	0,8378662	0,372725	2,25	0,1536
tempo[1]	-2,001032	0,372725	-5,37	0,0330
tempo[2]	0,9102594	0,372725	2,44	0,1346
G_olefinas[1]	-1,689692	0,372725	-4,53	0,0454
G_olefinas[2]	0,545289	0,372725	1,46	0,2810
G_PVC[1]	-0,425472	0,372725	-1,14	0,3719
G_PVC[2]	0,029933	0,372725	0,08	0,9433
G_PS[1]	-0,179693	0,372725	-0,48	0,6773
G_PS[2]	0,0916491	0,372725	0,25	0,8287
G_PET[1]	2,3473931	0,372725	6,30	0,0243
G_PET[2]	1,0013072	0,372725	2,69	0,1151

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Pressão	1	1	0,99024	0,7920	0,4674
Composição	2	2	50,55644	20,2175	0,0471
Temperatura	2	2	39,44367	15,7735	0,0596
tempo	2	2	36,13493	14,4503	0,0647
G_olefinas	2	2	26,77235	10,7062	0,0854
G_PVC	2	2	2,03024	0,8119	0,5519
G_PS	2	2	0,29064	0,1162	0,8959
G_PET	2	2	106,35998	42,5333	0,0230

Effect Details

Pressão

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	73,404697	0,37272494	73,4047
2	73,873797	0,37272494	73,8738

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	76,009310	0,45649296	76,0093
2	72,442433	0,45649296	72,4424
3	72,465998	0,45649296	72,4660

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	74,881776	0,45649296	74,8818
2	74,477113	0,45649296	74,4771
3	71,558852	0,45649296	71,5589

tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	71,638215	0,45649296	71,6382
2	74,549506	0,45649296	74,5495
3	74,730020	0,45649296	74,7300

G_olefinas

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	71,949555	0,45649296	71,9496
2	74,184536	0,45649296	74,1845
3	74,783650	0,45649296	74,7837

G_PVC

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	73,213775	0,45649296	73,2138
2	73,669180	0,45649296	73,6692
3	74,034786	0,45649296	74,0348

G_PS

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	73,459554	0,45649296	73,4596
2	73,730896	0,45649296	73,7309
3	73,727291	0,45649296	73,7273

G_PET

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	75,986640	0,45649296	75,9866
2	74,640554	0,45649296	74,6406
3	70,290547	0,45649296	70,2905

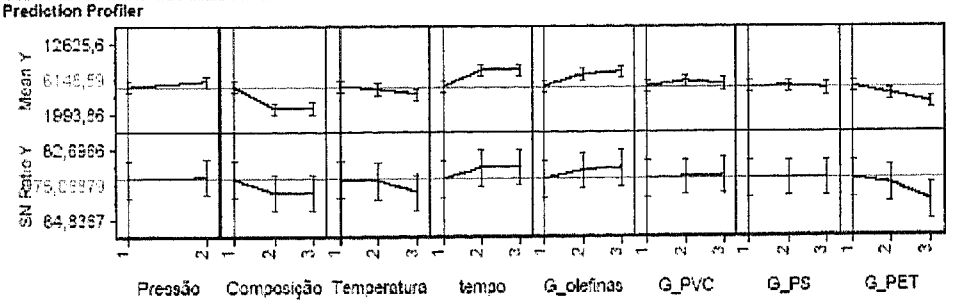
Scaled Estimates

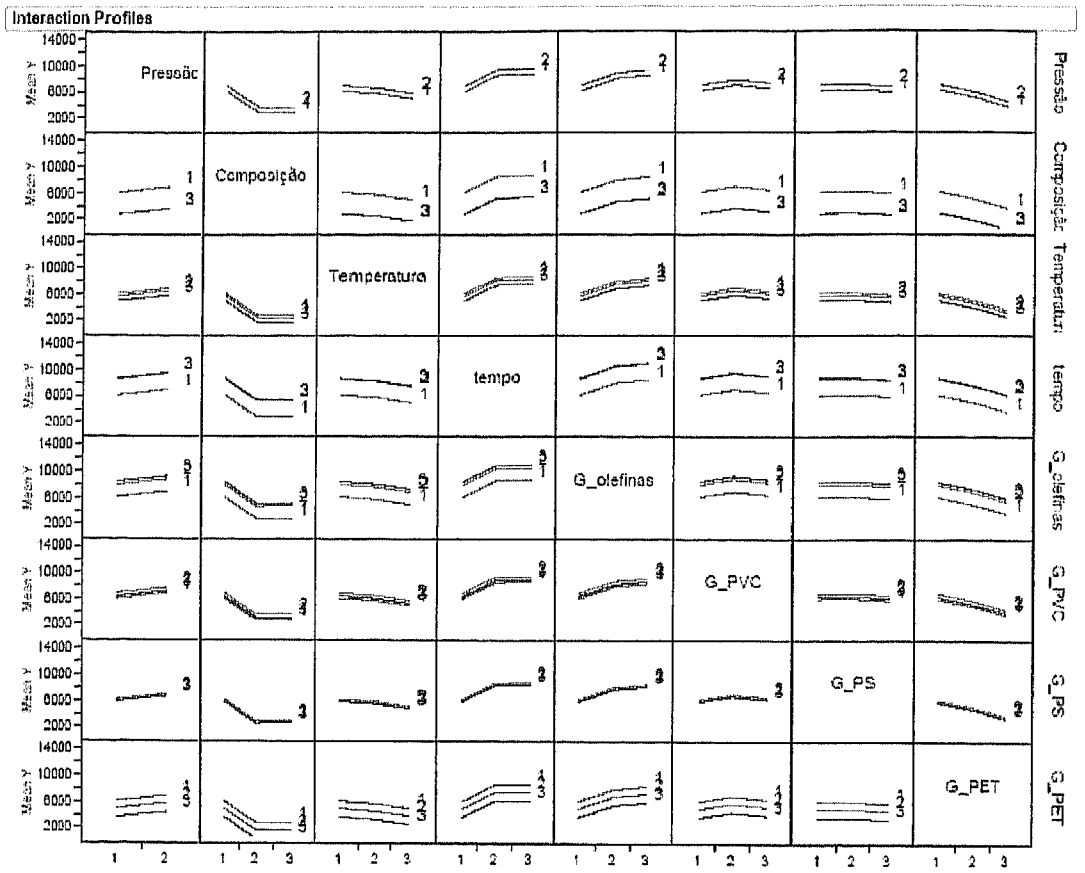
Nominal factors expanded to all levels

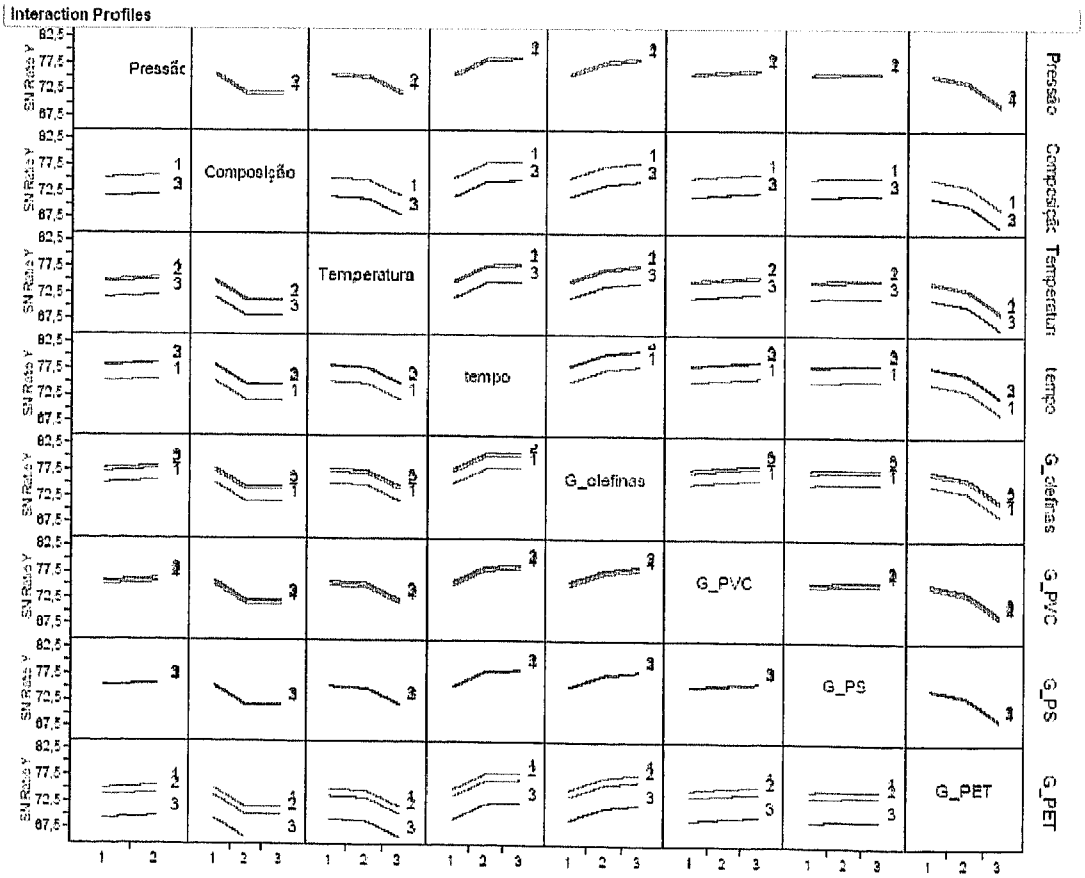
Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	73,639247	0,263556	279,41	<.0001
Pressão[1]	-0,23455	0,263556	-0,89	0,4674
Pressão[2]	0,2345496	0,263556	0,89	0,4674
Composição[1]	2,3700626	0,372725	6,36	0,0239
Composição[2]	-1,196814	0,372725	-3,21	0,0848
Composição[3]	-1,173249	0,372725	-3,15	0,0878
Temperatura[1]	1,2425293	0,372725	3,33	0,0794
Temperatura[2]	0,8378662	0,372725	2,25	0,1536
Temperatura[3]	-2,080395	0,372725	-5,58	0,0306
tempo[1]	-2,001032	0,372725	-5,37	0,0330
tempo[2]	0,9102594	0,372725	2,44	0,1346
tempo[3]	1,090773	0,372725	2,93	0,0996
G_olefinas[1]	-1,689692	0,372725	-4,53	0,0454
G_olefinas[2]	0,545289	0,372725	1,46	0,2810
G_olefinas[3]	1,1444033	0,372725	3,07	0,0917
G_PVC[1]	-0,425472	0,372725	-1,14	0,3719
G_PVC[2]	0,029933	0,372725	0,08	0,9433
G_PVC[3]	0,3955392	0,372725	1,06	0,3996
G_PS[1]	-0,179693	0,372725	-0,48	0,6773
G_PS[2]	0,0916491	0,372725	0,25	0,8267
G_PS[3]	0,0880436	0,372725	0,24	0,8353
G_PET[1]	2,3473931	0,372725	6,30	0,0243
G_PET[2]	1,0013072	0,372725	2,69	0,1151
G_PET[3]	-3,3487	0,372725	-8,98	0,0122

Least Squares Fit

Prediction Profiler




Interaction Profiles
Pressão
Composição
Temperatura
tempo
G_olefinas
G_PVC
G_PS
G_PET
Mean Y


Interaction Profiles
Pressão
Composição
Temperatura
tempo
G_olefinas
G_PVC
G_PS
G_PET
SN Ratio Y

H.2 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 2

H.2.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS

Least Squares Fit

Response Mean Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	6760,444
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	92938106	11617263	.
Error	0	0	.	Prob > F
C. Total	8	92938106		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6760,4444	.	.	.
Composição[1]	242,72222	.	.	.
Composição[2]	-241,6111	.	.	.
Temperatura[1]	-2171,611	.	.	.
Temperatura[2]	263,38889	.	.	.
Tempo[1]	-3577,778	.	.	.
Tempo[2]	822,22222	.	.	.
G_PET[1]	817,22222	.	.	.
G_PET[2]	-835,2778	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	351674	.	.
Temperatura	2	2	25279742	.	.
Tempo	2	2	83208889	.	.
G_PET	2	2	4097601	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	7003,1667	.	7003,17
2	6518,8333	.	6518,83
3	6759,3333	.	6759,33

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	4589,8333	.	4589,83
2	7023,8333	.	7023,83
3	8668,6667	.	8668,67

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	3182,6667	.	3182,67
2	7582,6667	.	7582,67
3	9516,0000	.	9516,00

G_PET

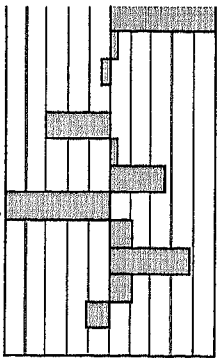
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	7577,6667	.	7577,67
2	5925,1667	.	5925,17
3	6778,5000	.	6778,50

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6760,4444	.	0,00	.
Composição[1]	242,72222	.	0,00	.
Composição[2]	-241,6111	.	0,00	.
Composição[3]	-1,111111	.	0,00	.
Temperatura[1]	-2171,611	.	0,00	.
Temperatura[2]	263,38889	.	0,00	.
Temperatura[3]	1908,2222	.	0,00	.
Tempo[1]	-3577,778	.	0,00	.
Tempo[2]	822,22222	.	0,00	.
Tempo[3]	2755,5556	.	0,00	.
G_PET[1]	817,22222	.	0,00	.
G_PET[2]	-936,2778	.	0,00	.
G_PET[3]	19,055556	.	0,00	.



Response SN Ratio Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	75,17132
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	200,73063	25,0913	.
Error	0	0,00000	.	Prob > F
C. Total	8	200,73063		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	75,171321	.	.	.
Composição[1]	-0,226821	.	.	.
Composição[2]	-0,119702	.	.	.
Temperatura[1]	-3,442421	.	.	.
Temperatura[2]	0,7457796	.	.	.
Tempo[1]	-5,470019	.	.	.
Tempo[2]	1,7316596	.	.	.
G_PET[1]	0,2902019	.	.	.
G_PET[2]	-0,256058	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	0,55756	.	.
Temperatura	2	2	59,03496	.	.
Tempo	2	2	140,68526	.	.
G_PET	2	2	0,45285	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	74,944500	.	74,9445
2	75,051619	.	75,0516
3	75,517843	.	75,5178

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	71,728900	.	71,7289
2	75,917100	.	75,9171
3	77,867962	.	77,8680

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	69,701302	.	69,7013
2	76,902960	.	76,9030
3	78,909660	.	78,9097

G_PET

Least Squares Means Table

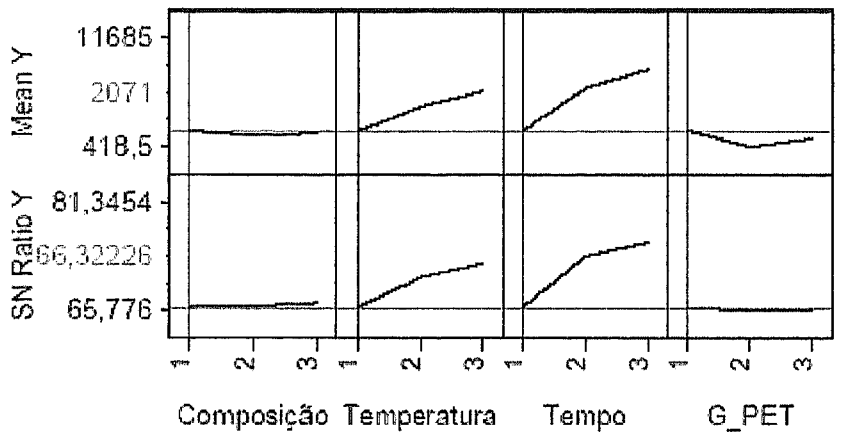
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	75,461523	.	75,4615
2	74,915262	.	74,9153
3	75,137177	.	75,1372

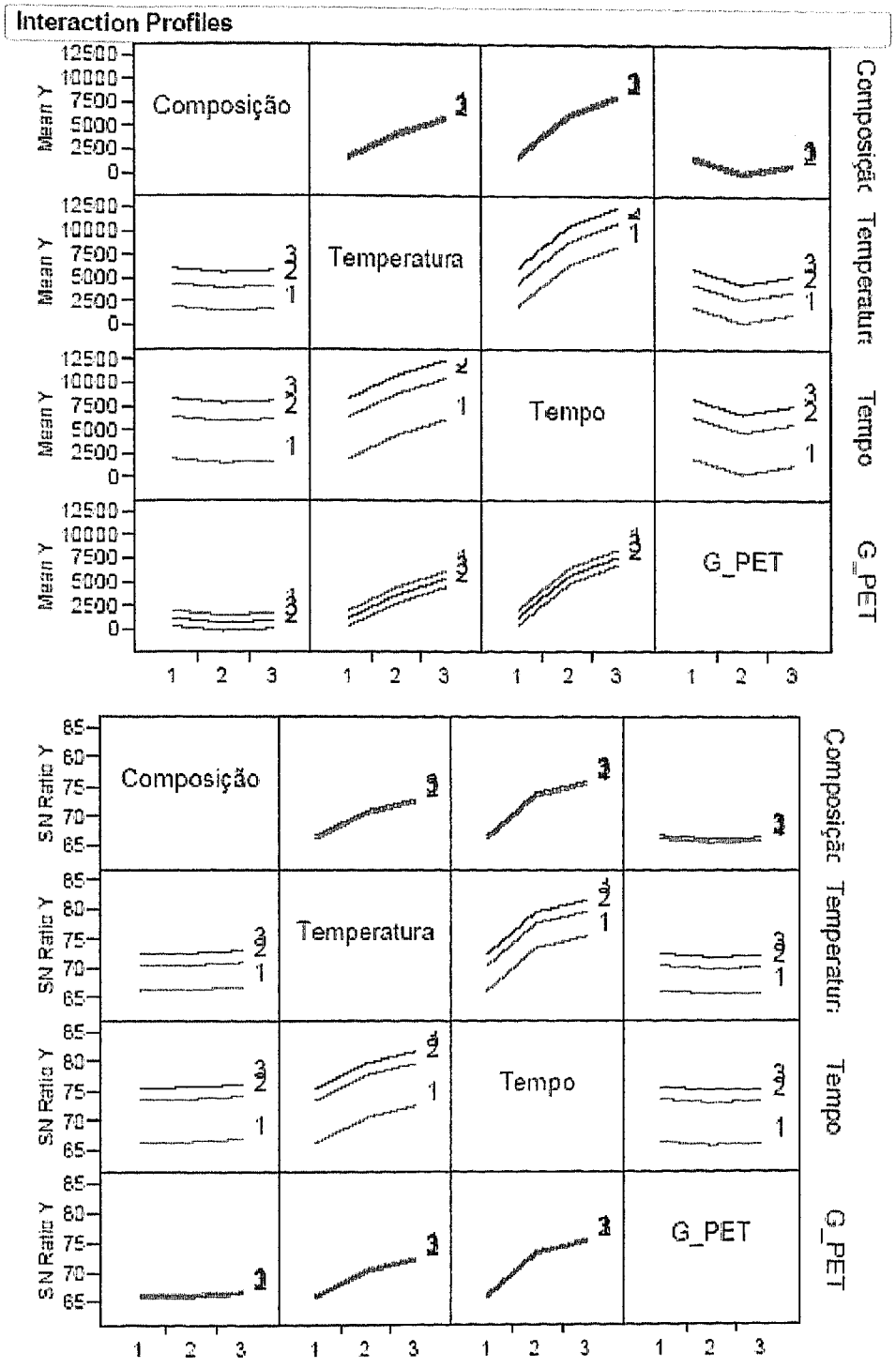
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	75,171321	.	0,00	.
Composição[1]	-0,226821	.	0,00	.
Composição[2]	-0,119702	.	0,00	.
Composição[3]	0,3465227	.	0,00	.
Temperatura[1]	-3,442421	.	0,00	.
Temperatura[2]	0,7457796	.	0,00	.
Temperatura[3]	2,696641	.	0,00	.
Tempo[1]	-5,470019	.	0,00	.
Tempo[2]	1,7316596	.	0,00	.
Tempo[3]	3,7383595	.	0,00	.
G_PET[1]	0,2902019	.	0,00	.
G_PET[2]	-0,256058	.	0,00	.
G_PET[3]	-0,034143	.	0,00	.

Prediction Profiler




Interaction Profiles
Composição
Temperatura
Tempo
G_PET
Mean Y
SN Ratio Y
12500
10000
7500
5000
2500
0
85
80
75
70
65
1
2
3

H.3 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 3

H.3.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS

Least Squares Fit

Response Mean Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	7812,462
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	56729526	7091191	.
Error	0	0		Prob > F
C. Total	8	56729526		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	7812,4622	.	.	.
Composição[1]	-2355,781	.	.	.
Composição[2]	862,89111	.	.	.
Temperatura[1]	-1601,389	.	.	.
Temperatura[2]	665,73611	.	.	.
Tempo[1]	-1474,211	.	.	.
Tempo[2]	85,062778	.	.	.
Pressão[1]	-1083,602	.	.	.
Pressão[2]	1132,2194	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	25495806	.	.
Temperatura	2	2	11649291	.	.
Tempo	2	2	12330792	.	.
Pressão	2	2	7253637	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	5456,6817	.	5456,68
2	8695,3533	.	8695,35
3	9285,3517	.	9285,35

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6211,0733	.	6211,07
2	8478,1983	.	8478,20
3	8748,1150	.	8748,11

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6338,2517	.	6338,25
2	7897,5250	.	7897,53
3	9201,6100	.	9201,61

Pressão

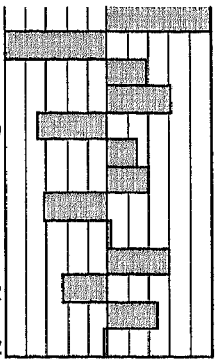
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	6748,8600	.	6748,86
2	8944,6817	.	8944,68
3	7743,8450	.	7743,85

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	7812,4622	.	0,00	.
Composição[1]	-2355,781	.	0,00	.
Composição[2]	882,89111	.	0,00	.
Composição[3]	1472,8894	.	0,00	.
Temperatura[1]	-1601,389	.	0,00	.
Temperatura[2]	665,73611	.	0,00	.
Temperatura[3]	935,65278	.	0,00	.
Tempo[1]	-1474,211	.	0,00	.
Tempo[2]	85,062778	.	0,00	.
Tempo[3]	1389,1478	.	0,00	.
Pressão[1]	-1063,602	.	0,00	.
Pressão[2]	1132,2194	.	0,00	.
Pressão[3]	-68,61722	.	0,00	.



BIBLIOTECA F.E.

Response SN Ratio Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	76,27572
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	228,39003	28,5488	.
Error	0	0,00000	.	Prob > F
C. Total	8	228,39003		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	76,275719	.	.	.
Composição[1]	-4,496759	.	.	.
Composição[2]	2,1026903	.	.	.
Temperatura[1]	-3,454129	.	.	.
Temperatura[2]	1,6764342	.	.	.
Tempo[1]	-3,349477	.	.	.
Tempo[2]	1,3715497	.	.	.
Pressão[1]	-2,599296	.	.	.
Pressão[2]	1,8945966	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	91,120903	.	.
Temperatura	2	2	53,704906	.	.
Tempo	2	2	51,037013	.	.
Pressão	2	2	32,527312	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	71,778960	.	71,7790
2	78,378609	.	78,3786
3	78,669588	.	78,6696

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	72,821590	.	72,8216
2	77,952153	.	77,9522
3	78,053413	.	78,0534

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	72,926242	.	72,9262
2	77,647269	.	77,6473
3	78,253646	.	78,2536

Pressão

Least Squares Means Table

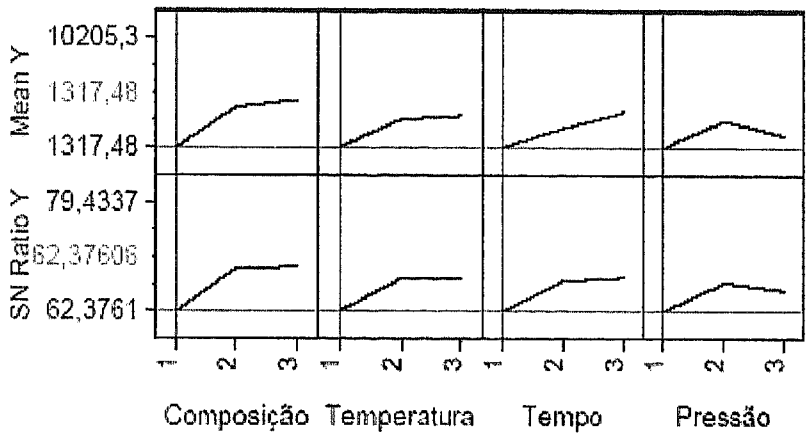
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	73,676423	.	73,6764
2	76,170315	.	76,1703
3	76,980416	.	76,9804

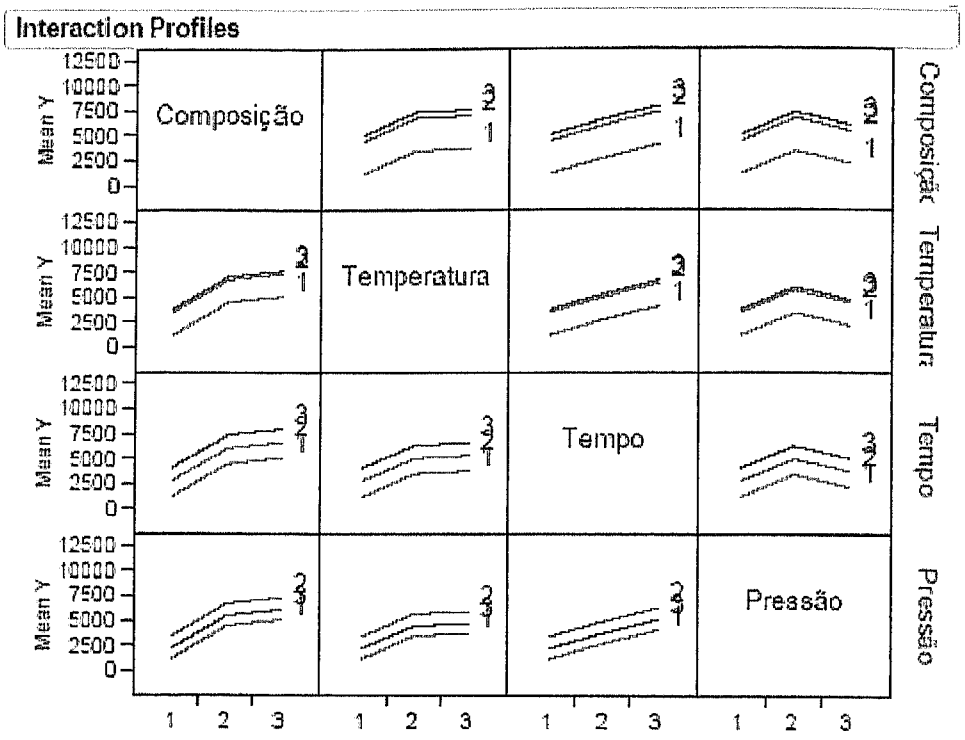
Scaled Estimates

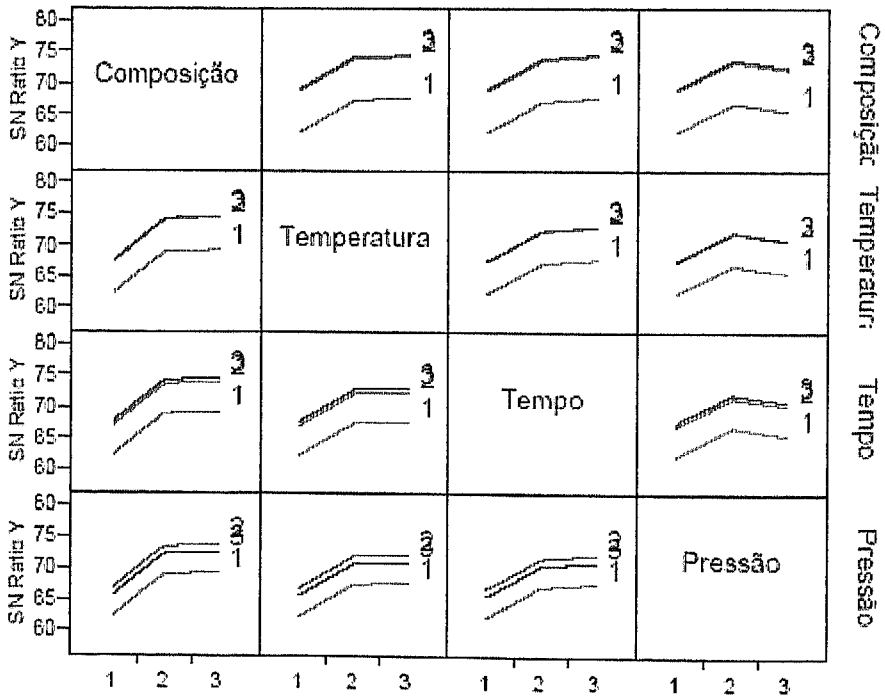
Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	76,275719	.	0,00	.
Composição[1]	-4,496759	.	0,00	.
Composição[2]	2,1023903	.	0,00	.
Composição[3]	2,393869	.	0,00	.
Temperatura[1]	-3,454129	.	0,00	.
Temperatura[2]	1,6764342	.	0,00	.
Temperatura[3]	1,7776945	.	0,00	.
Tempo[1]	-3,349477	.	0,00	.
Tempo[2]	1,3715497	.	0,00	.
Tempo[3]	1,977927	.	0,00	.
Pressão[1]	-2,599296	.	0,00	.
Pressão[2]	1,8945966	.	0,00	.
Pressão[3]	0,7046995	.	0,00	.

Prediction Profiler



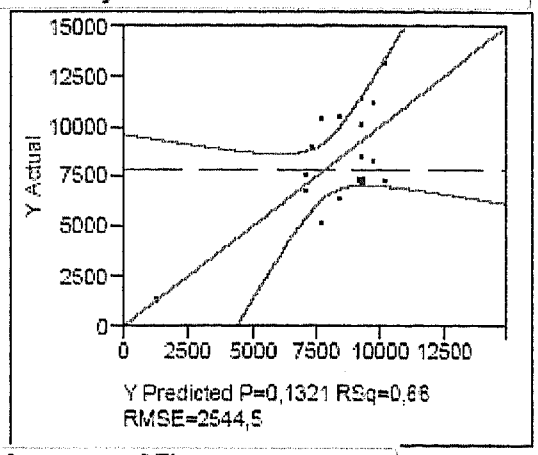

Interaction Profiles
Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
Mean Y
12500
10000
7500
5000
2500
0
1 2 3


Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
SN Ratio Y
80
75
70
65
60
1 2 3

H.3.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN

Response Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,660886
RSquare Adj	0,359074
Root Mean Square Error	2544,507
Mean of Response	7812,444
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	113460102	14182513	2,1905
Error	9	58270644	6474516	Prob > F
C. Total	17	171730746		0,1321

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	7812,4444	599,7461	13,03	<.0001
Composição[L1]	-2355,944	848,169	-2,78	0,0215
Composição[L2]	882,88889	848,169	1,04	0,3251
Temperatura[L1]	-1601,278	848,169	-1,89	0,0916
Temperatura[L2]	665,72222	848,169	0,78	0,4527
Tempo[L1]	-1474,111	848,169	-1,74	0,1162
Tempo[L2]	85,055556	848,169	0,10	0,9223
Pressão[L1]	-1063,611	848,169	-1,25	0,2414
Pressão[L2]	1132,2222	848,169	1,33	0,2147

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	50999158	3,9385	0,0591
Temperatura	2	2	23295245	1,7990	0,2202
Tempo	2	2	24668280	1,9043	0,2043
Pressão	2	2	14507419	1,1203	0,3677

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	5456,5000	1038,7906	5456,50
L2	8695,3333	1038,7906	8695,33
L3	9285,5000	1038,7906	9285,50

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	6211,1667	1038,7906	6211,17
L2	8478,1667	1038,7906	8478,17
L3	8748,0000	1038,7906	8748,00

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	6338,3333	1038,7906	6338,33
L2	7897,5000	1038,7906	7897,50
L3	9201,5000	1038,7906	9201,50

Pressão

Least Squares Means Table

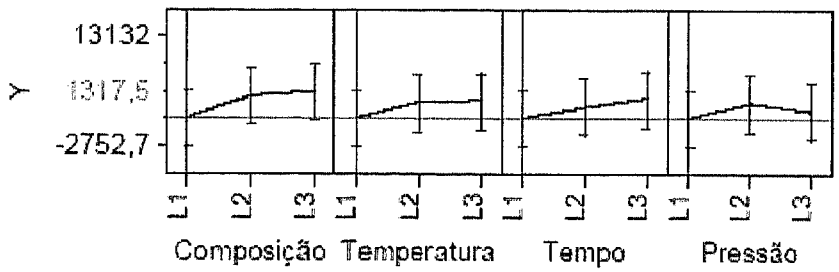
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	6748,8333	1038,7906	6748,83
L2	8944,6667	1038,7906	8944,67
L3	7743,8333	1038,7906	7743,83

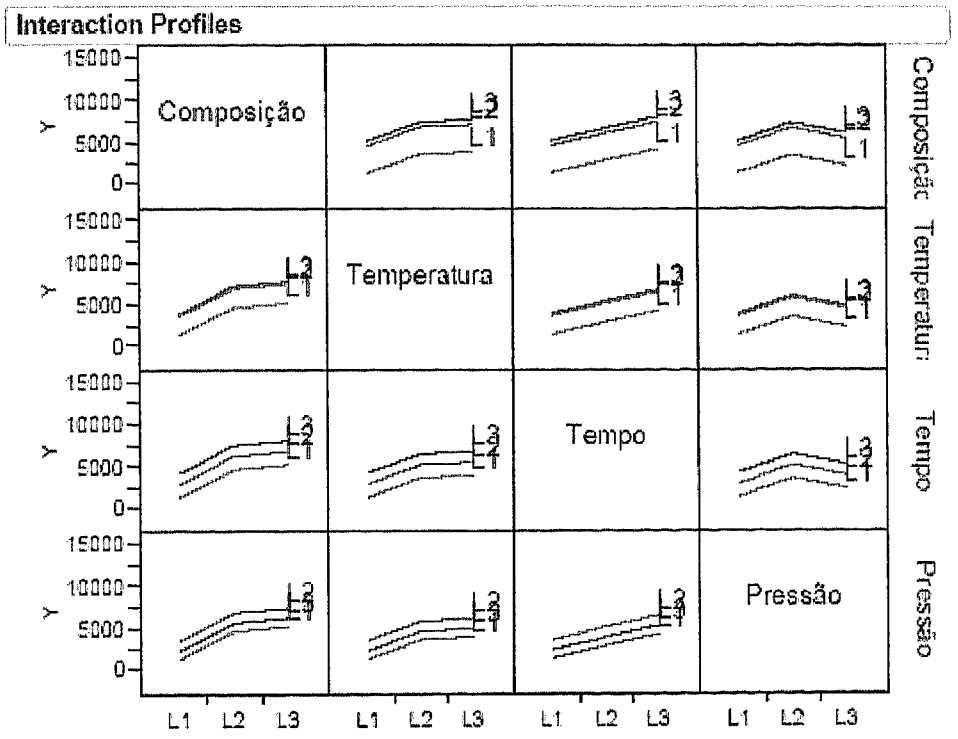
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	7812,4444	599,7461	13,03	<.0001
Composição[L1]	-2355,944	848,169	-2,78	0,0215
Composição[L2]	882,88889	848,169	1,04	0,3251
Composição[L3]	1473,0556	848,169	1,74	0,1164
Temperatura[L1]	-1601,278	848,169	-1,89	0,0916
Temperatura[L2]	665,72222	848,169	0,78	0,4527
Temperatura[L3]	935,55556	848,169	1,10	0,2986
Tempo[L1]	-1474,111	848,169	-1,74	0,1162
Tempo[L2]	85,055556	848,169	0,10	0,9223
Tempo[L3]	1389,0556	848,169	1,64	0,1359
Pressão[L1]	-1063,611	848,169	-1,25	0,2414
Pressão[L2]	1132,2222	848,169	1,33	0,2147
Pressão[L3]	-68,61111	848,169	-0,08	0,9373

Prediction Profiler




Interaction Profiles
Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
Y
15000
10000
5000
0
L1
L2
L3

H.4 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 4

H.4.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS

Least Squares Fit

Response Mean Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	6219,195
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	66637110	8329639	.
Error	0	0	.	Prob > F
C. Total	8	66637110		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6219,195	.	.	.
Composição[1]	-1703,022	.	.	.
Composição[2]	115,71667	.	.	.
Temperatura[1]	-952,6433	.	.	.
Temperatura[2]	-786,9433	.	.	.
tempo[1]	-2035,183	.	.	.
tempo[2]	211,29	.	.	.
Pressão[1]	1772,6533	.	.	.
Pressão[2]	-662,945	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	16299631	.	.
Temperatura	2	2	13358129	.	.
tempo	2	2	22539605	.	.
Pressão	2	2	14439745	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	4516,1733	.	4516,17
2	6334,9117	.	6334,91
3	7806,5000	.	7806,50

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	5266,5517	.	5266,55
2	5452,2517	.	5452,25
3	7938,7817	.	7938,78

tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	4184,0117	.	4184,01
2	6430,4850	.	6430,48
3	8043,0883	.	8043,09

Pressão

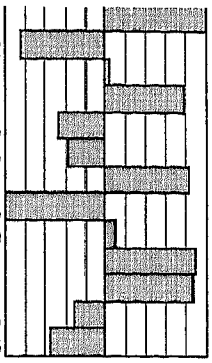
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	7991,8483	.	7991,85
2	5556,2500	.	5556,25
3	5109,4867	.	5109,49

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6219,195	.	0,00	.
Composição[1]	-1703,022	.	0,00	.
Composição[2]	115,71667	.	0,00	.
Composição[3]	1587,305	.	0,00	.
Temperatura[1]	-952,6433	.	0,00	.
Temperatura[2]	-766,9433	.	0,00	.
Temperatura[3]	1719,5867	.	0,00	.
tempo[1]	-2035,183	.	0,00	.
tempo[2]	211,29	.	0,00	.
tempo[3]	1823,8933	.	0,00	.
Pressão[1]	1772,6533	.	0,00	.
Pressão[2]	-662,945	.	0,00	.
Pressão[3]	-1109,708	.	0,00	.



Response SN Ratio Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	74,77637
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	139,58187	17,4477	.
Error	0	0,00000	.	Prob > F
C. Total	8	139,58187		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	74,776373	.	.	.
Composição[1]	-2,38681	.	.	.
Composição[2]	0,5594975	.	.	.
Temperatura[1]	-1,255973	.	.	.
Temperatura[2]	-1,3961	.	.	.
tempo[1]	-3,016331	.	.	.
tempo[2]	-0,158118	.	.	.
Pressão[1]	2,1190367	.	.	.
Pressão[2]	-0,475395	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	28,046923	.	.
Temperatura	2	2	31,690174	.	.
tempo	2	2	57,601141	.	.
Pressão	2	2	22,253627	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	72,389562	.	72,3896
2	75,335870	.	75,3359
3	76,603686	.	76,6037

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	73,520399	.	73,5204
2	73,380273	.	73,3803
3	77,428446	.	77,4284

tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	71,760042	.	71,7600
2	74,618254	.	74,6183
3	77,950822	.	77,9508

Pressão

Least Squares Means Table

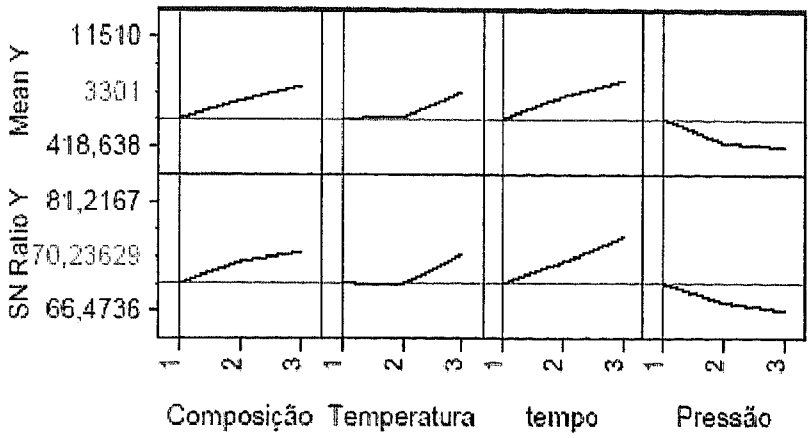
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	76,895409	.	76,8954
2	74,300978	.	74,3010
3	73,132731	.	73,1327

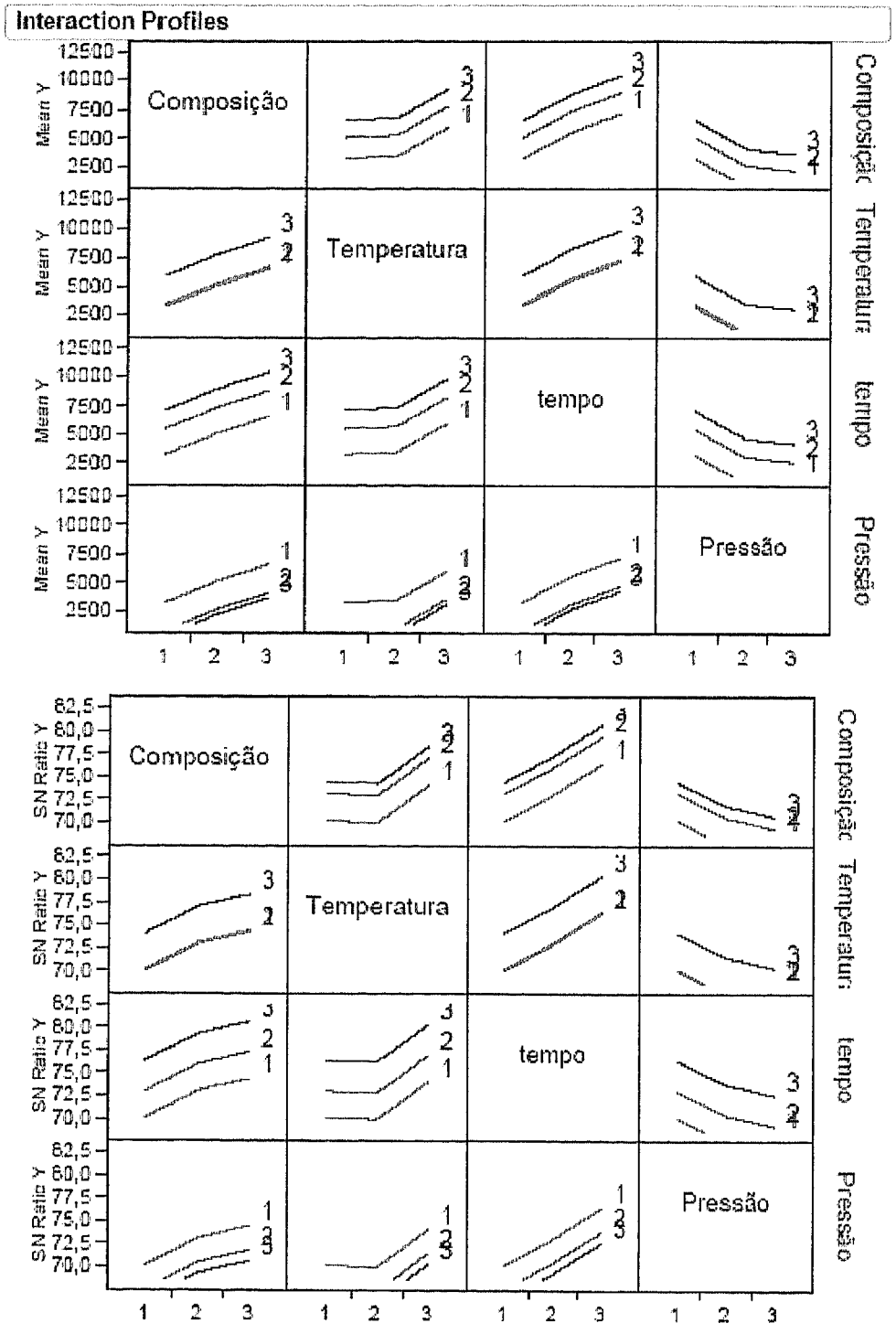
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	74,776373	.	0,00	.
Composição[1]	-2,36681	.	0,00	.
Composição[2]	0,5594975	.	0,00	.
Composição[3]	1,827313	.	0,00	.
Temperatura[1]	-1,255973	.	0,00	.
Temperatura[2]	-1,3981	.	0,00	.
Temperatura[3]	2,6520734	.	0,00	.
tempo[1]	-3,016331	.	0,00	.
tempo[2]	-0,158116	.	0,00	.
tempo[3]	3,1744491	.	0,00	.
Pressão[1]	2,1190367	.	0,00	.
Pressão[2]	-0,475395	.	0,00	.
Pressão[3]	-1,643642	.	0,00	.

Prediction Profiler

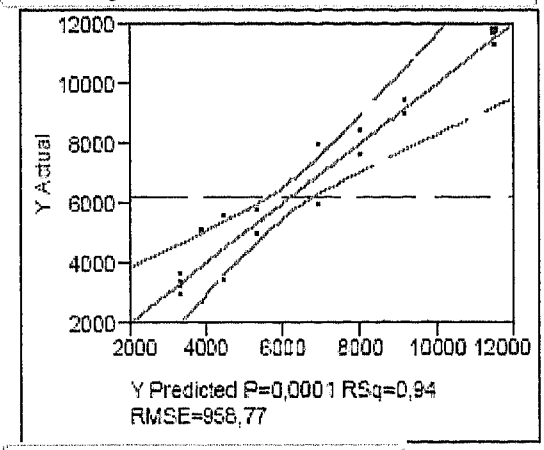



Interaction Profiles
Composição
Temperatura
tempo
Pressão
Mean Y
SN Ratio Y
12500
10000
7500
5000
2500
82,5
80,0
77,5
75,0
72,5
70,0
1
2
3

H.4.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN

Response Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,941552
RSquare Adj	0,869597
Root Mean Square Error	958,7744
Mean of Response	6219,056
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	133274309	16659289	18,1227
Error	9	8273235	919248,39	Prob > F
C. Total	17	141547545		0,0001

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6219,0556	225,9853	27,52	<,0001
Composição[L1]	-1703,056	319,5915	-5,33	0,0005
Composição[L2]	115,77778	319,5915	0,36	0,7255
Temperatura[L1]	-962,7222	319,5915	-2,98	0,0154
Temperatura[L2]	-766,8889	319,5915	-2,40	0,0399
Tempo[L1]	-2035,056	319,5915	-6,37	0,0001
Tempo[L2]	211,27778	319,5915	0,66	0,5251
Pressão[L1]	1772,7778	319,5915	5,55	0,0004
Pressão[L2]	-662,8889	319,5915	-2,07	0,0679

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	32599521	17,7316	0,0008
Temperatura	2	2	26717163	14,5321	0,0015
Tempo	2	2	45073529	24,5165	0,0002
Pressão	2	2	28884096	15,7107	0,0012

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	4516,0000	391,41802	4516,00
L2	6334,8333	391,41802	6334,83
L3	7806,3333	391,41802	7806,33

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	5266,3333	391,41802	5266,33
L2	5452,1667	391,41802	5452,17
L3	7938,6667	391,41802	7938,67

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	4184,0000	391,41802	4184,00
L2	6430,3333	391,41802	6430,33
L3	8042,8333	391,41802	8042,83

Pressão

Least Squares Means Table

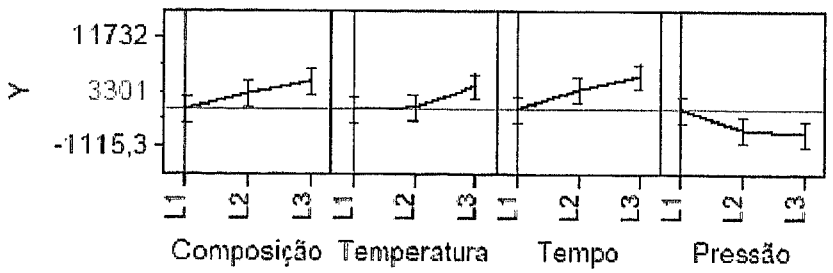
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	7991,8333	391,41802	7991,83
L2	5556,1667	391,41802	5556,17
L3	5109,1667	391,41802	5109,17

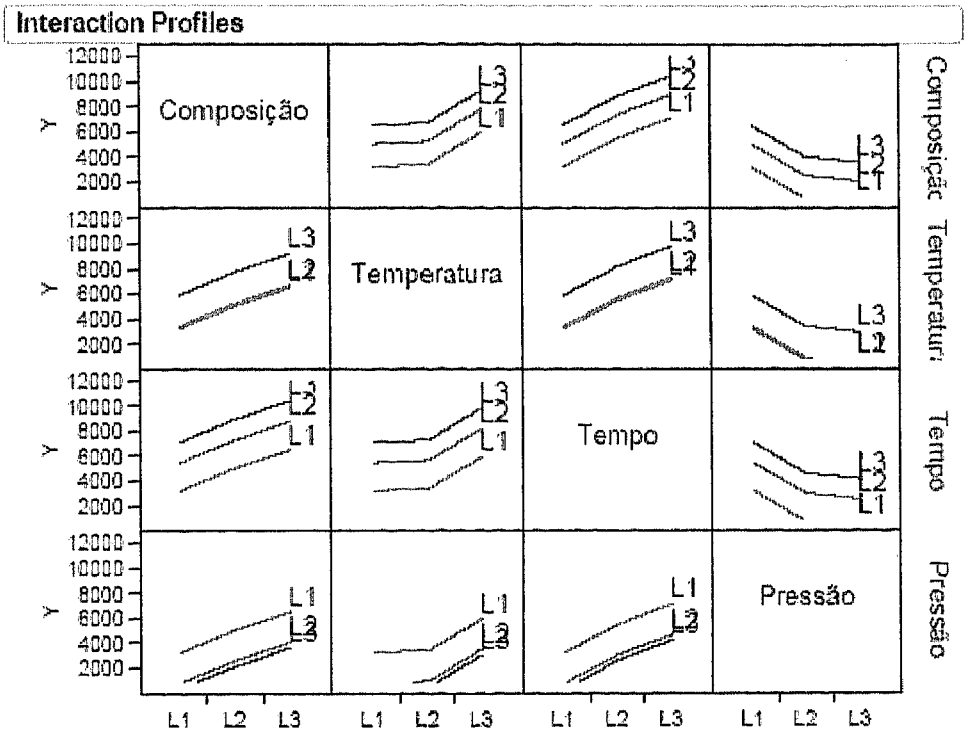
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	6219,0556	225,9853	27,52	<.0001
Composição[L1]	-1703,056	319,5915	-5,33	0,0005
Composição[L2]	115,77778	319,5915	0,36	0,7255
Composição[L3]	1587,2778	319,5915	4,97	0,0008
Temperatura[L1]	-952,7222	319,5915	-2,98	0,0154
Temperatura[L2]	-766,8889	319,5915	-2,40	0,0399
Temperatura[L3]	1719,6111	319,5915	5,38	0,0004
Tempo[L1]	-2035,056	319,5915	-6,37	0,0001
Tempo[L2]	211,27778	319,5915	0,66	0,5251
Tempo[L3]	1823,7778	319,5915	5,71	0,0003
Pressão[L1]	1772,7778	319,5915	5,55	0,0004
Pressão[L2]	-662,8889	319,5915	-2,07	0,0679
Pressão[L3]	-1109,889	319,5915	-3,47	0,0070

Prediction Profiler




Interaction Profiles
Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
Y
12000
10000
8000
6000
4000
2000
L1
L2
L3

H.5 SÉRIE DE EXPERIÊNCIAS 5

H.5.1 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS

Least Squares Fit

Response Mean Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	10539,2
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	20751109	2593889	.
Error	0	0	.	Prob > F
C. Total	8	20751109		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,197	.	.	.
Composição[1]	771,13111	.	.	.
Composição[2]	-234,7222	.	.	.
Temperatura[1]	982,69278	.	.	.
Temperatura[2]	826,66944	.	.	.
Tempo[1]	-161,8289	.	.	.
Tempo[2]	-153,4539	.	.	.
Pressão[1]	-646,6972	.	.	.
Pressão[2]	684,18611	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	2812417	.	.
Temperatura	2	2	14768419	.	.
Tempo	2	2	507073	.	.
Pressão	2	2	2663200	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	11310,328	.	11310,3
2	10304,475	.	10304,5
3	10002,788	.	10002,8

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	11521,890	.	11521,9
2	11365,957	.	11365,9
3	8729,845	.	8729,8

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	10357,368	.	10357,4
2	10385,743	.	10385,7
3	10874,480	.	10874,5

Pressão

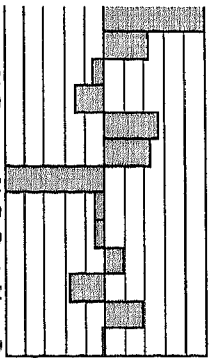
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	9892,500	.	9892,5
2	11223,363	.	11223,4
3	10501,708	.	10501,7

Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,197	.	0,00	.
Composição[1]	771,13111	.	0,00	.
Composição[2]	-234,7222	.	0,00	.
Composição[3]	-536,4089	.	0,00	.
Temperatura[1]	982,69278	.	0,00	.
Temperatura[2]	826,65944	.	0,00	.
Temperatura[3]	-1809,352	.	0,00	.
Tempo[1]	-181,8289	.	0,00	.
Tempo[2]	-153,4539	.	0,00	.
Tempo[3]	335,28278	.	0,00	.
Pressão[1]	-646,6972	.	0,00	.
Pressão[2]	684,18611	.	0,00	.
Pressão[3]	-37,48889	.	0,00	.



Response SN Ratio Y

Summary of Fit

RSquare	1
RSquare Adj	.
Root Mean Square Error	.
Mean of Response	80,07447
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	27,159230	3,39478	.
Error	0	0,000000	.	Prob > F
C. Total	8	27,159230		.

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	80,074471	.	.	.
Composição[1]	0,8346507	.	.	.
Composição[2]	-0,076002	.	.	.
Temperatura[1]	1,1093141	.	.	.
Temperatura[2]	0,9473122	.	.	.
Tempo[1]	-0,080743	.	.	.
Tempo[2]	-0,411388	.	.	.
Pressão[1]	-0,775584	.	.	.
Pressão[2]	0,6071103	.	.	.

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	3,835809	.	.
Temperatura	2	2	19,073071	.	.
Tempo	2	2	1,253861	.	.
Pressão	2	2	2,995490	.	.

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	80,909321	.	80,9093
2	79,998468	.	79,9985
3	79,315622	.	79,3156

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	81,183785	.	81,1838
2	81,021783	.	81,0218
3	78,017844	.	78,0178

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	79,993727	.	79,9937
2	79,663082	.	79,6631
3	80,566603	.	80,5666

Pressão

Least Squares Means Table

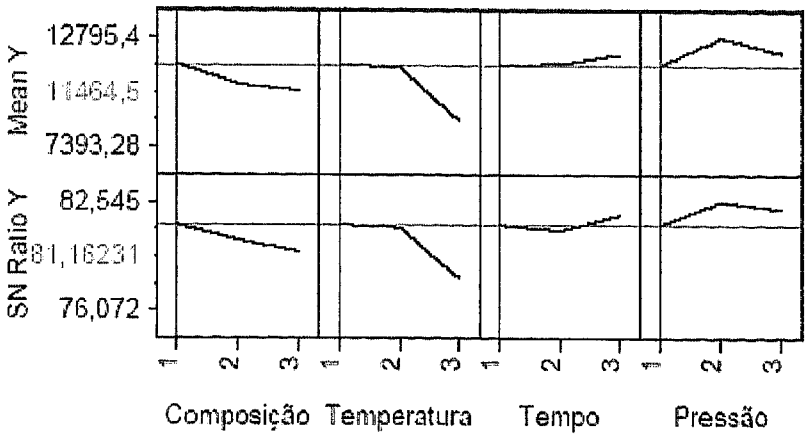
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	79,298887	.	79,2989
2	80,681581	.	80,6816
3	80,242944	.	80,2429

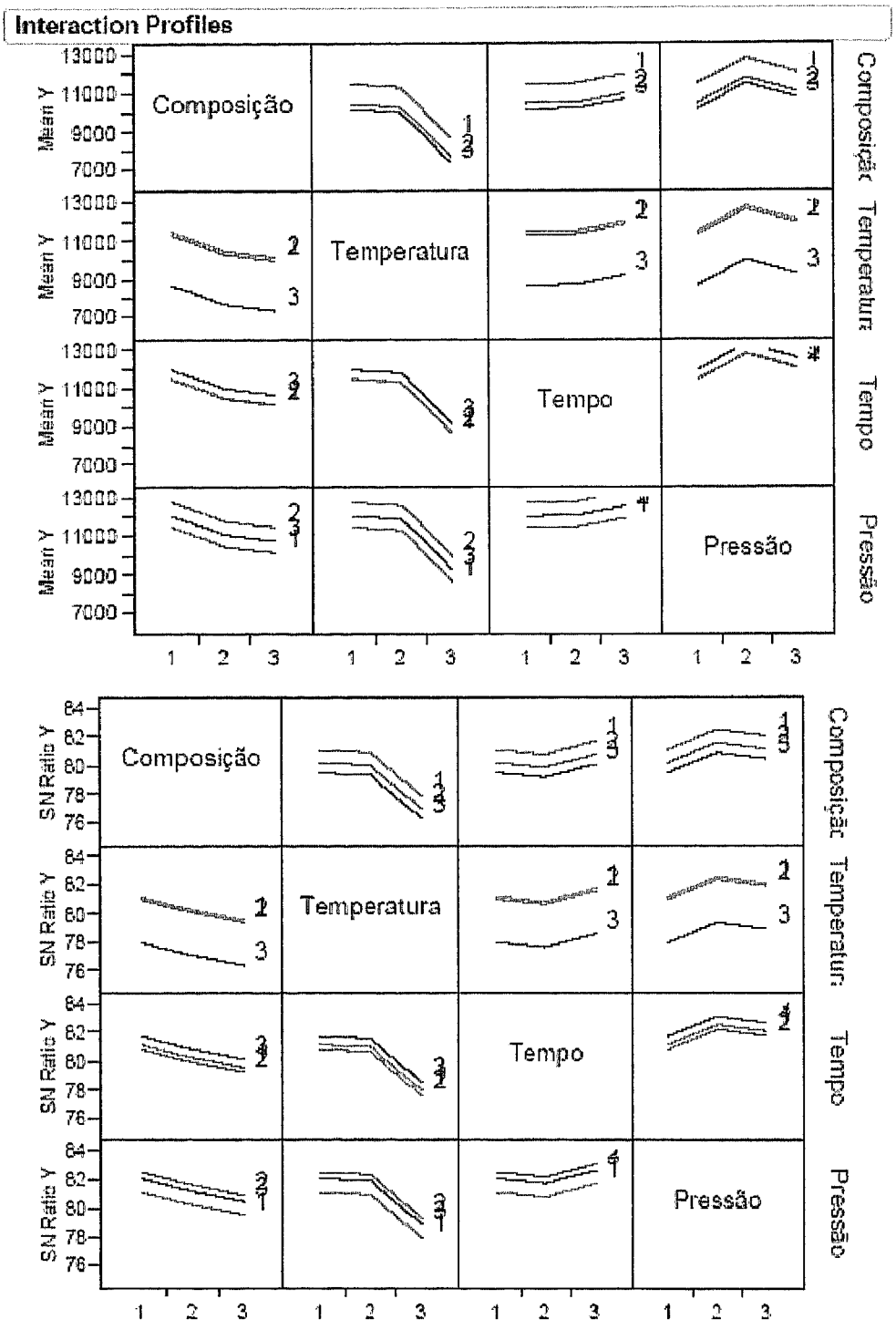
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	80,074471	.	0,00	.
Composição[1]	0,8348507	.	0,00	.
Composição[2]	-0,076002	.	0,00	.
Composição[3]	-0,758848	.	0,00	.
Temperatura[1]	1,1093141	.	0,00	.
Temperatura[2]	0,9473122	.	0,00	.
Temperatura[3]	-2,056626	.	0,00	.
Tempo[1]	-0,080743	.	0,00	.
Tempo[2]	-0,411388	.	0,00	.
Tempo[3]	0,4921319	.	0,00	.
Pressão[1]	-0,775584	.	0,00	.
Pressão[2]	0,6071103	.	0,00	.
Pressão[3]	0,1684736	.	0,00	.

Prediction Profiler

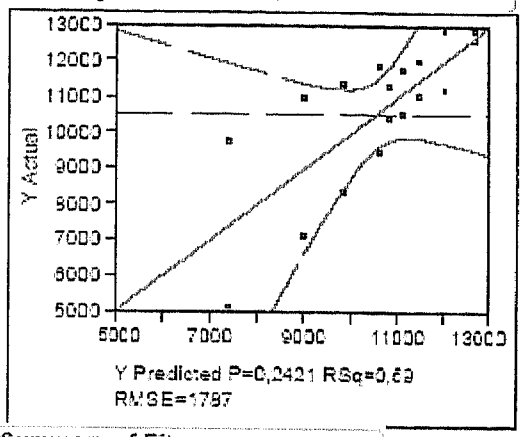



Interaction Profiles
Mean Y
SN Ratio Y
Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
13000
11000
9000
7000
84
82
80
78
76
1
2
3

H.5.2 OPÇÃO SCREENING DESIGN

Response Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,690874
RSquare Adj	0,227206
Root Mean Square Error	1787,014
Mean of Response	10539,11
Observations (or Sum Wgts)	18

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	8	41508392	5188549	1,6248
Error	9	28740756	3193417	Prob > F
C. Total	17	70249148		0,2421

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,111	421,2031	25,02	<.0001
Composição[L1]	771,22222	595,6712	1,29	0,2276
Composição[L2]	-234,7778	595,6712	-0,39	0,7027
Temperatura[L1]	982,72222	595,6712	1,65	0,1334
Temperatura[L2]	828,72222	595,6712	1,39	0,1986
Tempo[L1]	-181,7778	595,6712	-0,31	0,7672
Tempo[L2]	-159,4444	595,6712	-0,28	0,9025
Pressão[L1]	-648,7778	595,6712	-1,09	0,3056
Pressão[L2]	684,28889	595,6712	1,15	0,2802

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	5626062	0,8809	0,4473
Temperatura	2	2	29539611	4,6251	0,0415
Tempo	2	2	1013774	0,1587	0,8568
Pressão	2	2	5329745	0,8343	0,4652

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	11310,333	729,54522	11310,3
L2	10304,333	729,54522	10304,3
L3	10002,667	729,54522	10002,7

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	11521,833	729,54522	11521,8
L2	11365,833	729,54522	11365,8
L3	8729,667	729,54522	8729,7

Tempo

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	10357,333	729,54522	10357,3
L2	10395,667	729,54522	10395,7
L3	10874,333	729,54522	10874,3

Pressão

Least Squares Means Table

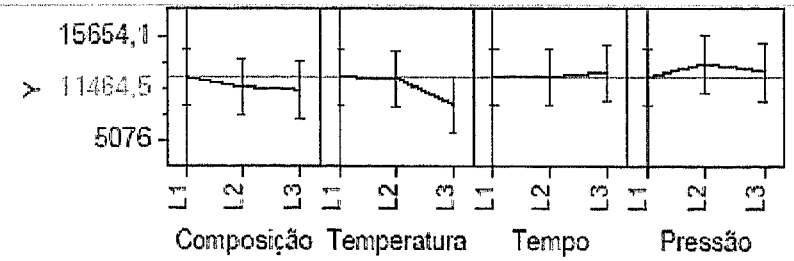
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
L1	9892,333	729,54522	9892,3
L2	11223,500	729,54522	11223,5
L3	10501,500	729,54522	10501,5

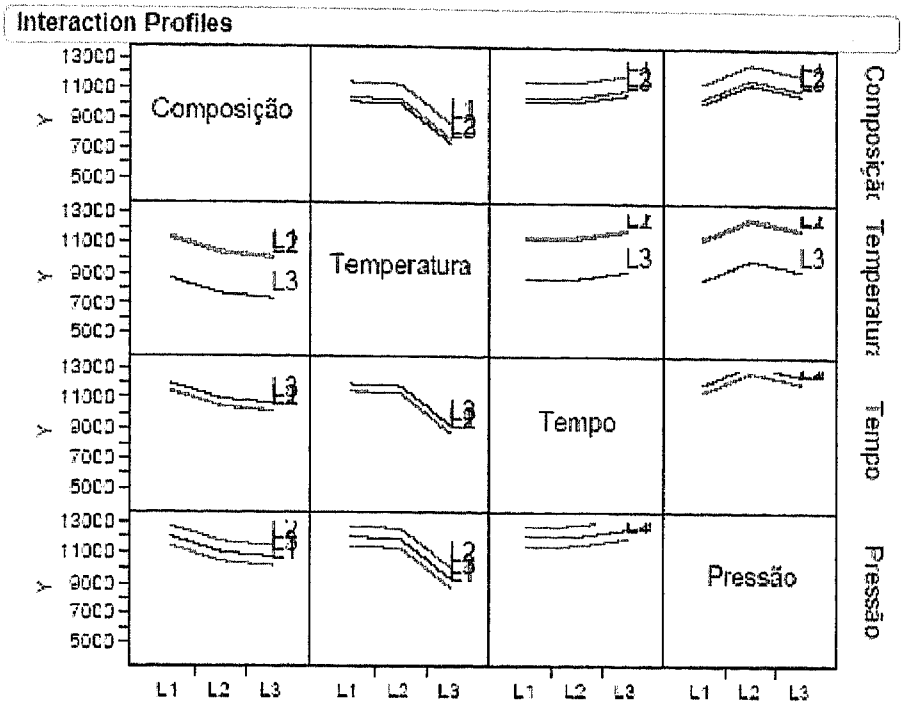
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,111	421,2031	25,02	<,0001
Composição[L1]	771,22222	595,6712	1,29	0,2276
Composição[L2]	-234,7778	595,6712	-0,39	0,7027
Composição[L3]	-536,4444	595,6712	-0,90	0,3813
Temperatura[L1]	992,72222	595,6712	1,66	0,1334
Temperatura[L2]	826,72222	595,6712	1,39	0,1996
Temperatura[L3]	-1809,444	595,6712	-3,04	0,0141
Tempo[L1]	-181,7778	595,6712	-0,31	0,7672
Tempo[L2]	-153,4444	595,6712	-0,26	0,8025
Tempo[L3]	335,22222	595,6712	0,56	0,5873
Pressão[L1]	-646,7778	595,6712	-1,09	0,3058
Pressão[L2]	684,38889	595,6712	1,15	0,2832
Pressão[L3]	-37,61111	595,6712	-0,06	0,9510

Prediction Profiler



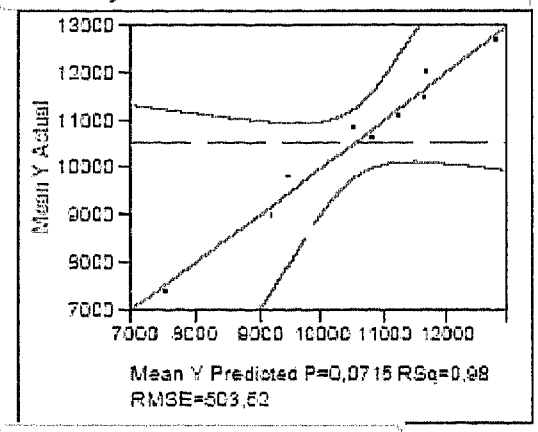

Interaction Profiles
Composição
Temperatura
Tempo
Pressão
Y
13000
11000
9000
7000
5000
L1
L2
L3

H.5.3 OPÇÃO TAGUCHI ARRAYS COM POOLING DO FACTOR MENOS INFLUENTE

Least Squares Fit

Response Mean Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,975664
RSquare Adj	0,902256
Root Mean Square Error	503,5242
Mean of Response	10539,2
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	6	20244036	3374006	13,2979
Error	2	507073	253537	Prob > F
C. Total	8	20751109		0,0715

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,197	167,8414	62,79	0,0003
Composição[1]	771,13111	237,3639	3,25	0,0831
Composição[2]	-234,7222	237,3639	-0,99	0,4270
Temperatura[1]	992,69278	237,3639	4,14	0,0537
Temperatura[2]	826,85944	237,3639	3,48	0,0736
Pressão[1]	-646,6972	237,3639	-2,72	0,1124
Pressão[2]	694,18611	237,3639	2,89	0,1022

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	2812417	5,5464	0,1529
Temperatura	2	2	14768419	29,1248	0,0332
Pressão	2	2	2663200	5,2521	0,1599

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	11310,328	290,70981	11310,3
2	10304,475	290,70981	10304,5
3	10002,758	290,70981	10002,8

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	11521,890	290,70981	11521,9
2	11365,857	290,70981	11365,9
3	8729,946	290,70981	8729,8

Pressão

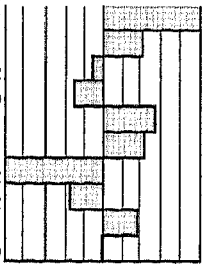
Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	9892,500	290,70981	9892,5
2	11223,383	290,70981	11223,4
3	10501,708	290,70981	10501,7

Scaled Estimates

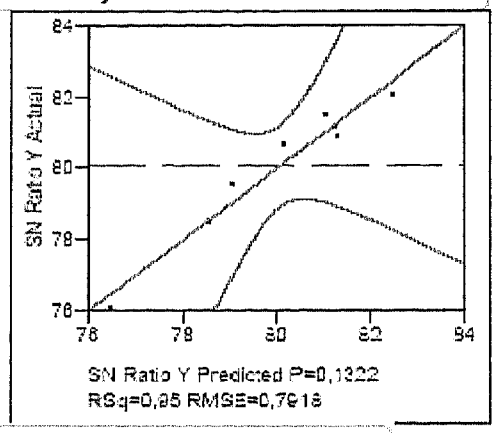
Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	10539,197	167,8414	62,79	0,0003
Composição[1]	771,13111	237,3626	3,25	0,0931
Composição[2]	-234,7222	237,3626	-0,99	0,4270
Composição[3]	-536,4089	237,3626	-2,26	0,1523
Temperatura[1]	982,69278	237,3626	4,14	0,0537
Temperatura[2]	826,65944	237,3626	3,48	0,0736
Temperatura[3]	-1809,352	237,3626	-7,62	0,0168
Pressão[1]	-646,6972	237,3626	-2,72	0,1124
Pressão[2]	684,18611	237,3626	2,88	0,1022
Pressão[3]	-37,48889	237,3626	-0,16	0,8900



Response SN Ratio Y

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,853831
RSquare Adj	0,615325
Root Mean Square Error	0,791789
Mean of Response	80,07447
Observations (or Sum Wgts)	9

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	6	23,904369	4,31739	6,8966
Error	2	1,253861	0,62693	Prob > F
C. Total	8	27,158230		0,1322

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	80,074471	0,26393	303,39	<.0001
Composição[1]	0,9348607	0,373263	2,24	0,1548
Composição[2]	-0,076002	0,373263	-0,20	0,8575
Temperatura[1]	1,1093141	0,373263	2,97	0,0970
Temperatura[2]	0,9473122	0,373263	2,54	0,1266
Pressão[1]	-0,776584	0,373263	-2,08	0,1733
Pressão[2]	0,6071103	0,373263	1,63	0,2454

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	2	2	3,935909	3,0592	0,2484
Temperatura	2	2	19,079071	15,2116	0,0617
Pressão	2	2	2,865490	2,2890	0,2951

Effect Details

Composição

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	80,909321	0,46712988	80,9093
2	79,998468	0,46712988	79,9985
3	79,315822	0,46712988	79,3158

Temperatura

Least Squares Means Table

Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	81,183786	0,46712988	81,1838
2	81,021763	0,46712988	81,0218
3	78,017844	0,46712988	78,0178

Pressão

Least Squares Means Table

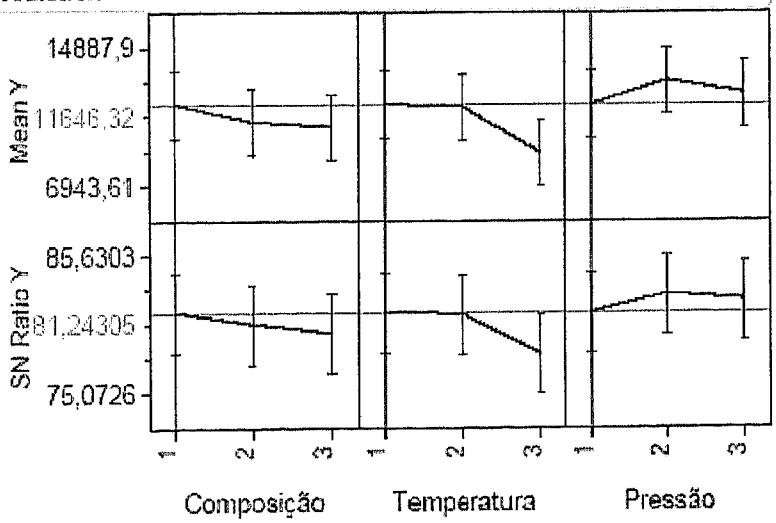
Level	Least Sq Mean	Std Error	Mean
1	79,298887	0,46712988	79,2989
2	80,681581	0,46712988	80,6816
3	80,242944	0,46712988	80,2429

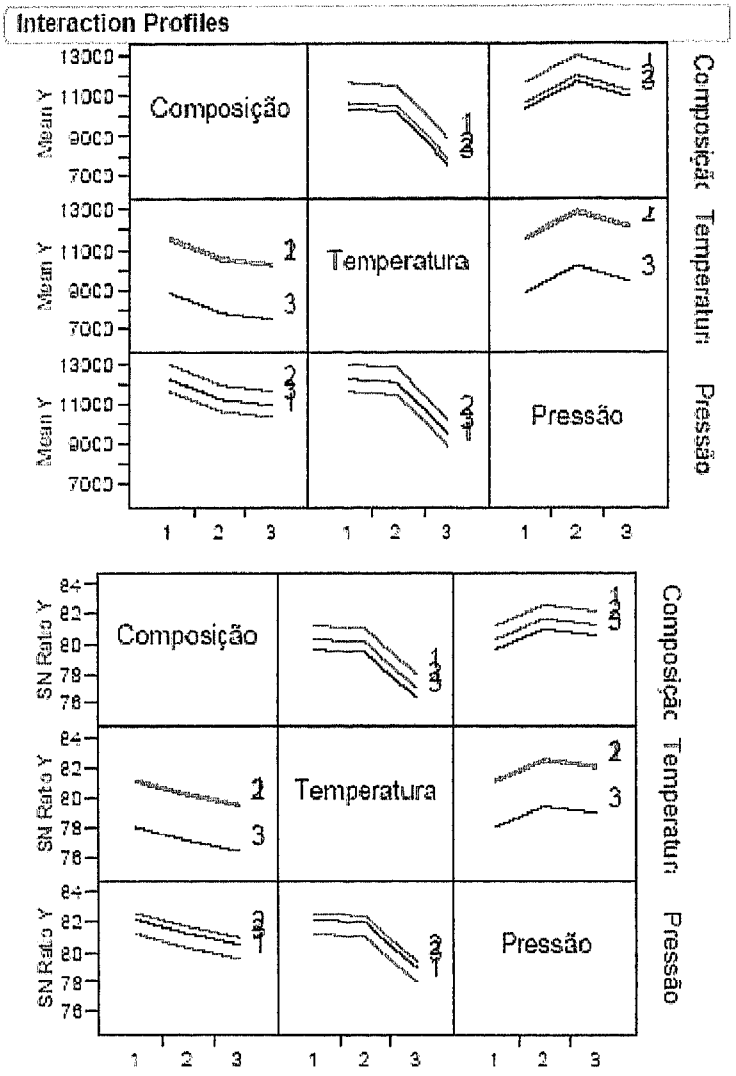
Scaled Estimates

Nominal factors expanded to all levels

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	80,074471	0,26393	303,39	<.0001
Composição[1]	0,8348507	0,373263	2,24	0,1548
Composição[2]	-0,076002	0,373263	-0,20	0,8576
Composição[3]	-0,758848	0,373263	-2,03	0,1791
Temperatura[1]	1,1093141	0,373263	2,97	0,0970
Temperatura[2]	0,9473122	0,373263	2,54	0,1266
Temperatura[3]	-2,056626	0,373263	-5,51	0,0314
Pressão[1]	-0,775594	0,373263	-2,08	0,1733
Pressão[2]	0,6071103	0,373263	1,63	0,2454
Pressão[3]	0,1684735	0,373263	0,45	0,6959

Prediction Profiler

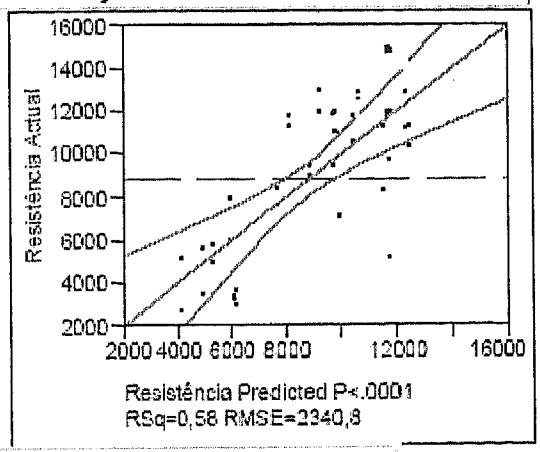



Interaction Profiles
Mean Y
SN Ratio Y
Composição
Temperatura
Pressão
Composição
Temperatura
Pressão
1
2
3

H.6 ANÁLISE DE REGRESSÃO

Response Resistência

Actual by Predicted Plot



Summary of Fit

RSquare	0,580505
RSquare Adj	0,532583
Root Mean Square Error	2340,804
Mean of Response	8625,975
Observations (or Sum Wgts)	40

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	265385445	66346361	12,1084
Error	35	191777680	5479362,3	Prob > F
C. Total	39	457163125		<,0001

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	15	150002783	10000186	4,7877
Pure Error	20	41774898	2088744,9	Prob > F
Total Error	35	191777680		0,0007
				Max RSq
				0,9086

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	3032,9128	5516,659	0,55	0,5860
Composição	57,677484	78,05356	0,74	0,4649
Temperatura	5,2230231	22,26178	0,23	0,8159
Tempo	76,658153	25,07595	3,06	0,0043
Pressão	-19,11009	8,118621	-2,35	0,0243

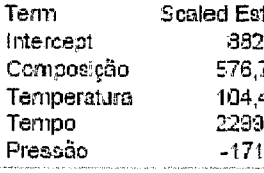
Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Composição	1	1	2991969	0,5460	0,4649
Temperatura	1	1	301616	0,0550	0,8159
Tempo	1	1	51207301	9,3455	0,0043
Pressão	1	1	30359256	5,5407	0,0243

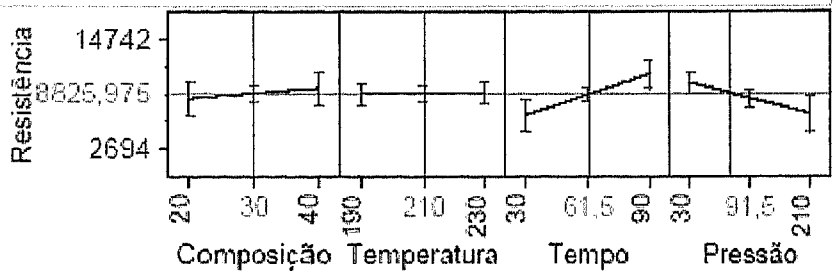
Scaled Estimates

Continuous factors centered by mean, scaled by range/2

Term	Scaled Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>|t|
Intercept	8825,975	370,1136	23,85	<.0001
Composição	576,77484	780,5356	0,74	0,4649
Temperatura	104,46046	445,2356	0,23	0,8159
Tempo	2299,7446	752,2785	3,06	0,0043
Pressão	-1719,903	730,6759	-2,35	0,0243



Prediction Profiler



ANEXO I

REVESTIMENTOS DE PISO

I.1 ALGUMAS NOÇÕES SOBRE CLASSIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE PISO

Tendo em conta a aplicação pretendida verificou-se a necessidade de enquadrar o produto obtido no acervo normativo apropriado. Apresentam-se, portanto, de seguida, algumas considerações sobre revestimentos de piso que têm por objectivo efectuar este enquadramento.

Apesar de os revestimentos de piso representarem apenas uma pequena percentagem do preço total da construção (3-4%), são um elemento essencial ao conforto do local.

Podem dizer-se de dois tipos:

- revestimentos de piso tradicionais: geralmente espessos, tais como mosaicos e parquet cujo nivelamento é conferido pela técnica de aplicação em obra;
- revestimentos de piso delgados: muito numerosos e recentes, podem ser plásticos ou têxteis. O nivelamento final deste tipo de revestimentos depende da qualidade de preparação do suporte.

São tidas em consideração exigências de segurança na marcha e de reacção ao fogo, assim como exigências de durabilidade e conforto [79].

Quando pensamos utilizar um revestimento de piso não tradicional em construção, a adequabilidade ao uso deve ser analisada.

Segundo Nascimento [78], está definida a classificação UPEC, segundo a qual se atribui ao revestimento de piso uma classe que é função das suas características de durabilidade em serviço. Do mesmo modo, os locais são classificados segundo a severidade das condições de uso aí previstas. A selecção dos revestimentos de piso para determinada utilização faz-se comparando a sua classificação UPEC com a do local onde se pretende essa aplicação.

Uma outra classificação, para revestimentos plásticos de piso, a classificação Gws, cuja filosofia é semelhante à classificação UPEC, foi adoptada pela União Europeia.

O problema de durabilidade apresenta-se sob dois aspectos complementares, conduzindo a uma dupla classificação:

- classificação dos locais em função da severidade de actuação sobre o piso dos agentes mecânicos, físicos e químicos de deterioração;
- classificação dos revestimentos segundo os tipos e graus de resistência que apresentam relativamente a esses agentes.

O revestimento pode considerar-se adequado para um determinado local se a sua classificação for igual ou superior à do local.

Na classificação UPEC, a caracterização do local de aplicação ou de um revestimento é simbolizada pela associação de 4 letras afectadas de índices que traduzem as diferentes severidades de uso (locais) e os diferentes níveis de resistências aos agentes de deterioração (revestimentos), nomeadamente:

U: Uso (índices 1,2,2s,3,3s e 4 de intensidade crescente);

P: Punçoamento (índices de 1 a 4);

E: Comportamento sob acção da água ou sob acção da humidade (índices de zero a 3);

C: Actuação dos agentes químicos (índices de zero a 3).

A classificação Gws é semelhante à anterior. Neste caso as acções mecânicas, uso e punçoamento, são quantificadas por índices associados à letra G e o comportamento sob a acção da água ou humidade é quantificado pelo uso das letras "w" ou "ws". Não toma em consideração o comportamento dos revestimentos à acção dos produtos químicos e domésticos no pressuposto de que os revestimentos plásticos são insensíveis a estas acções.

BIBLIOTECA F.E. PORTO