

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA-FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PP E PET
RECICLADOS SUBMETIDOS A INTEMPÉRIES E SUAS
POSSÍVEIS APLICAÇÕES

ISABEL CRISTINA CALLE HOLGUIN

ORIENTADORA: Prof^a Dr^a SANDRA MARIA DA LUZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 021A/2015

BRASÍLIA/DF: MAIO/2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA.

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PP E PET RECICLADOS
SUBMETIDOS A INTEMPÉRIES E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

3. PROPRIEDADES TÉRMICAS 4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

I. FCAFT/UnB

II. Título (serie)

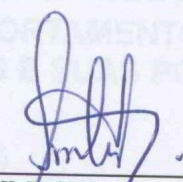
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA: **ISABEL CRISTINA CALLE HOLGUIN**

CALLE, I.C.C. (2015). ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PP E PET RECICLADOS SUBMETIDOS A INTEMPÉRIES E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia. Publicação 021A2015, Faculdade UnB


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

AUTOR: ISABEL CRISTINA CALLE HOLGUIN.

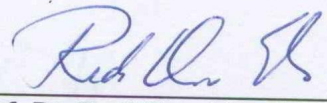
APROVADA POR:



Prof.ª Dr.ª Sandra Maria da Luz
Orientadora



Prof. Dr. Edison Gustavo Cueva Galárraga
Examinador



Prof. Dr. Rudi Henri Van Els
Examinador

BRASÍLIA, 18 DE MAIO DE 2015.

FICHA CATALOGRÁFICA

Isabel Cristina Calle Holguín

Estudo do comportamento do pp e pet reciclados submetidos a intempéries e suas possíveis aplicações, [Distrito Federal] 2015.

99 p. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2015).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. PET E PP RECICLADOS

2. INTEMPÉRIES

3. PROPRIEDADES TÉRMICAS

4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

I. FGA/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CALLE, I.C.C (2015). ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PP E PET RECICLADOS SUBMETIDOS A INTEMPÉRIES E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação 021A/2015, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 99 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: ISABEL CRISTINA CALLE HOLGUÍN.

TÍTULO: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO PP E PET RECICLADOS SUBMETIDOS A INTEMPÉRIES E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES

GRAU: Mestre

ANO: 2015

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

ISABEL CRISTINA CALLE HOLGUIN

cristinacalleh@gmail.com

Aos meus pais e irmã.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por simplesmente tudo;

À minha orientadora Professora Dra. Sandra Maria da Luz, pela orientação, dedicação, paciência, contribuição na minha formação pessoal/profissional e oportunidade de desenvolver este trabalho;

Aos meus pais Beatriz e Erick e a minha irmã Vanessa, pelo carinho e incentivo em todos os momentos e por estarem sempre comigo, não importando a distância. Amo muito vocês;

As minhas amigas e anjos brasileiros Rose e Adriana, companheiras de laboratório, de linha de pesquisa e amigas, por acompanhar meu trabalho e estar sempre comigo me auxiliando e incentivando, pela amizade e carinho, fundamentais para a realização deste trabalho. Enfim, por todos os momentos inesquecíveis que passamos juntas desde o início do meu mestrado;

Ao Adrián por me incentivar e ajudar sempre e por sua grande amizade;

Às minhas amigas, sempre presentes, Carolina Marín e Olga Lucia;

Aos professores Dr. Edison Gustavo Cueva, Dr. João Nildo Vianna, Dr. Rudi Van Els e Dr. Rafael Amaral Shayani;

Ao professor Dr. Paulo Flores da Universidad de Concepción;

Ao Jorge Arbeláez, pelo grande incentivo para o início na pós-graduação;

Aos meus companheiros, colegas e amigos no mestrado e no Brasil: Luiz, Sergio, Giselle, Felipe, William, Willian, David, Marcelo, Tabea, Danilo, Silvia, Rita, Salimar, Fabio, Detty, Malu, Julia, Gabriel, Carolina, Elizabeth, Sebastián e Sergio. Muito obrigado pela acolhida e amizade ao longo deste trabalho;

Ao Departamento de Biología, pelas análises de MEV;

À UDT (Unidad de Desarrollo Tecnológico) da Universidad de Concepción e ao CIPA (Centro de Investigación de Polímeros Avanzados) pela colaboração na realização dos ensaios mecânicos, simulações e disposição das máquinas e equipamentos;

Ao CMA (Centro de Microscopía Avanzada) da Universidad De Concepción pelas análises FTIR;

Às técnicas do laboratório na UDT, Victoria e Joana;

Meu agradecimento especial a Lina Uribe, Fernando Lotero, Natalia Cardona, Álvaro Maldonado, Johanna Castaño, Carolina, Andrés Santacruz, Catalina Castillo, Carolina Olivari, Gastón Alarcón por me acolher no Chile, pela amizade, paciência, carinho e compartilhar conhecimento. Sem seu apoio não teria sido possível a realização deste trabalho;

A meu anjinho Carolina Arango, não sei o que teria feito sem você;

Aos funcionários do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul);

À Universidade de Brasília (UnB), sua Faculdade UnB Gama/Faculdade de Tecnologia e ao Departamento de Engenharia de Materiais da UnB, pela infraestrutura proporcionada para a realização de grande parte deste trabalho;

Ao Maurilio e Rodrigo; e

A CAPES, pela bolsa e apoio financeiro que tornou viável a realização deste trabalho.

Resumo

Calle, I.C. **Estudo do comportamento do PP e PET reciclados submetidos a intempéries e suas possíveis aplicações 2015.** 99 f. Tese Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia. Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, Brasília, 2015

Palavras chave: PET, PP, Reciclagem, Propriedades Térmicas, Propriedades Mecânicas

Os polímeros são materiais que são amplamente usados em muitas tecnologias emergentes importantes, portanto, o reuso destes materiais que são descartados diariamente, principalmente o PP (polipropileno) e PET (poli-etileno-tereftalato) são extremamente sustentáveis. O objetivo principal deste trabalho é avaliar o desempenho e comportamento químico, térmico, mecânico e morfológico do PP e PET reciclados frente a intempéries com exposição prolongada ao ambiente, água salinizada e água quente a fim de propor diferentes aplicações para estes materiais. Inicialmente, houve a seleção de polímeros a partir de embalagens em PP e PET. Essas embalagens foram picadas e submetidas à moldagem por injeção. Foram confeccionados corpos de prova de PP e PET reciclados, e estes materiais divididos em 2 grupos foram expostos ao ambiente durante 90 dias para um primeiro grupo e de 60 dias para um segundo grupo. Após este período, os corpos de provas foram submetidos a inspeções visuais, microscópicas (MEV), ensaios mecânicos (flexão e tração), análise térmica (DSC e TGA) e análise química (FTIR). Com relação à morfologia dos polímeros reciclados e submetidos a intempéries, algumas alterações significativas foram observadas para o PET, principalmente o surgimento de trincas. A análise térmica mostrou que as curvas DSC revelaram que o processo de cristalização dos polímeros submetidos a intempéries diminuiu em relação aos polímeros reciclados. Já as curvas TGA não revelaram mudanças significativas na temperatura de degradação dos polímeros antes e depois das simulações, o PET reciclado apresentou maior resistência à tração do que o PP reciclado, mas, após o tratamento o PET teve quedas significativas, já nas análises FTIR foram obtidos resultados importantes a respeito do PET reciclado após a exposição a água salgada quente onde foi observada uma mudança nos picos das bandas mais importantes do polímero o que significa uma possível cisão na cadeia principal polimérica..

Abstract

Calle, I.C. **Study of the behavior of recycled PET and PP subjected to weather and their possible applications 2015. 99 f.** Thesis Dissertation in Engineering Materials Integrity. Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, Brasília, 2015

Keywords: PET, PP, Recycling, Thermal Properties, Mechanical Properties

Polymers are materials that are widely used in many important emerging technologies, so the reuse of these materials that are discarded every day, mainly PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate) are extremely sustainable. The main objective of this study is to evaluate the performance and behavior of PP and PET recycled against weather with prolonged exposure to the environment, saline water and hot water in order to propose the replacement of aluminum in solar panel frames. Initially, there was the selection of polymers from PP and PET packaging materials. These packs were cut and subjected to injection molding. Specimens of recycled PET and PP were made, and these materials were divided into 2 groups exposed to the environment for 90 days for a first group and 60 days for a second group. After this period, the specimens were submitted to visual inspection, microscopic analysis (SEM), mechanical tests (bending and traction), thermal analysis (DSC and TGA) and chemical analysis (FTIR). Regarding the morphology of recycled and subjected to weather and environment polymers, some significant changes were observed for PET, especially the appearance of cracks. Thermal analysis revealed that DSC curves showed that the crystallization process of the polymer subjected to weathering decreases in relation to the recycled polymers. TGA curves showed no significant changes in polymer degradation temperature before and after exposures. Recycled PET had higher tensile strength than recycled PP, but after treatment PET had significant declines, by the FTIR analysis important findings were obtained regarding the recycled PET after exposure to hot salt water where a change in the peaks of the most important polymer bands was observed which means a possible split in the polymer main chain.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diversas formas de disposição dos resíduos plásticos.....	8
Figura 2.2 Estrutura química do PET.....	13
Figura 2.3 Hidrólise do PET.....	14
Figura 2.4 Fardos de garrafas de PET prensadas.....	15
Figura 2.5. Diagrama do processo da reciclagem mecânica do PET.....	17
Figura 2.6 Estrutura química do PP.....	19
Figura 2.7 Curva tensão-deformação generalizada para polímeros.....	31
Figura 2.8 Elementos principais de um painel solar fotovoltaico.....	33
Figura 4.1. Diagrama da metodologia empregada para o Grupo 1 de corpos de prova, enunciando os testes e análise realizados.....	40
Figura 4.2. Diagrama da metodologia empregada para o Grupo 2 de corpos de prova, enunciando os testes e análise realizada.....	41
Figura 4.3. Injetora Arburg 420 C, empregada para injetar o segundo grupo de corpos de prova.....	44
Figura 4.4 Simulações ambientes marinhos a altas temperaturas para o PET e PP reciclados.....	45
Figura 4.5 Simulações ambientes marinhos a baixas temperaturas para o PET e PP reciclados.....	46
Figura 4.6 Máquina de ensaios universal para ensaios de tração e flexão...	48
Figura 5.1. Fotografias do PP reciclado após exposição ambiental a) PP reciclado b) PP AMQ c) PP AMF d) PP MA.....	51
Figura 5.2. Fotografias do PET reciclado após exposição ambiental a) PET reciclado b) PET AMQ c) PET AMF d) PET MA.....	52
Figura 5.3. Micrografias do PP reciclado após exposição ambiental a) PP reciclado b) PP AMQ c) PP AMF d) PP MA.....	54
Figura 5.4. Micrografias do PET reciclado após exposição ambiental a) PET reciclado b) PET AMQ c) PET AMF d) PET MA.....	55
Figura 5.5. Espectros de FTIR das amostras de PP reciclado e do PP exposto aos diferentes ambientes.....	56
Figura 5.6. Espectros de FTIR das amostras de PET reciclado e do PET exposto aos diferentes ambientes.....	57
Figura 5.7. Micrografia da amostra de PET AMQ + “RESIDUO”.....	58

Figura 5.8. Espectros de FTIR das amostras de PET AMQ + resíduo.....	58
Figura 5.9. Curvas TGA das amostras de PP reciclado e do PP reciclado exposto aos diferentes ambientes.....	62
Figura 5.10. Curvas DTG das amostras de PP reciclado e do PP reciclado exposto aos diferentes ambientes.....	63
Figura 5.11. Curvas TGA das amostras de PET reciclado e do PET reciclado exposto aos diferentes ambientes.....	63
Figura 5.12. Curvas DTG das amostras de PET reciclado e do PET reciclado exposto aos diferentes ambientes.....	65
Figura 5.13. Curva DSC das amostras de PP reciclado e do PP exposto aos diferentes ambientes.....	67
Figura 5.14. Curva DSC das amostras de PET reciclado e do PET exposto aos diferentes ambientes.....	67
Figura 5.15. Painel solar fotovoltaico com moldura substituída com PP reciclado.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Poder calorífico para diferentes plásticos comparados a combustíveis convencionais.....	11
Tabela 2.2 Propriedades físicas e térmicas de o alumínio e os polímeros PP e PET.....	37
Tabela 4.1. Condições de injeção do primeiro grupo de corpos de prova.....	42
Tabela 4.2. Condições de injeção do segundo grupo de corpos de prova....	43
Tabela 5.1. Propriedades mecânicas de tração e flexão para PP e PET puros, reciclados e reciclados expostos aos diferentes ambientes.....	60
Tabela 5.2. Temperaturas de degradação para PP e PET reciclados.....	65
Tabela 5.3. Resultados DSC para PP e PET Puro, PET e PP Reciclado e reciclados expostos às intempéries.....	66

Lista de Equações

1: Porcentagem de Cristalinidade

65

Lista de Abreviações, Siglas e Símbolos

AMF: água marinha fria

AMQ: água marinha quente

AR: anti-reflexivo

ASTM: Association Standards Testing Materials

DMT: éster tereftalato de etileno

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTA: análise térmica diferencial

DTG: derivada termogravimétrica

EG: etileno glicol

EPA: Environmental Protection Agency

EUA: Estados Unidos

FTIR: infravermelho com transformada de Fourier

IEC: International Electrotechnical Commission

MA: meio ambiente

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PE: polietileno

PEAD: polietileno de alta densidade

PEBD: polietileno de baixa densidade

PET: Poli-etileno-tereftalato

PP: Polipropileno

PS: poliestireno

PU: poliuretano

RSU: resíduos sólidos urbanos

T_c: temperatura de cristalização

T_f: temperatura final

T_g: temperatura de transição vítrea

TG: termogravimetria/termogravimétrica

Ti: temperatura inicial

Tm: temperatura de fusão

Tp: temperatura do pico

TPA: ácido tereftálico

TV: televisão

UV: ultravioleta

ΔH : entalpia

ΔH_c : entalpia de cristalização

ΔH_m : entalpia de fusão

σ : resistência à tração

Sumario

1. Introdução.....	1
2. Revisão da literatura.....	3
2.1 HISTÓRICO DA PRODUÇÃO E RECICLAGEM DE PLÁSTICO NO MUNDO.....	3
2.2 FONTES DE RESÍDUOS PLÁSTICOS E SUA RECICLAGEM.....	5
2.2.1. <i>Resíduos plásticos urbanos (RSU)</i>	6
2.2.2 <i>Resíduos plásticos industriais</i>	6
2.3 DIFERENTES MÉTODOS PARA A GESTÃO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS.....	7
2.3.1. <i>Aterros</i>	8
2.3.2 <i>Reciclagem mecânica</i>	9
2.3.3 <i>Reciclagem biológica</i>	10
2.3.4 <i>Reciclagem térmica/incineração</i>	10
2.3.5. <i>Reciclagem Química</i>	11
2.4 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO): HISTÓRICO, OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E RECICLAGEM.....	11
2.5 POLIPROPILENO: HISTÓRICO, OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E RECICLAGEM.....	18
2.6 INFLUÊNCIA DE INTEMPÉRIES NA DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS	21
2.6.1 <i>Influência da radiação ultravioleta na degradação dos polímeros</i>	23
2.6.2 <i>Influência da temperatura na degradação dos polímeros</i>	24
2.6.3 <i>Influência do oxigênio na degradação dos polímeros</i>	25
2.6.4 <i>Influência da umidade na degradação dos polímeros</i>	26
2.7. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS POLÍMEROS RECICLADOS....	27
2.8 O PAINEL SOLAR FOTOVOLTAICO – APLICAÇÃO DE POLÍMEROS RECICLADOS EM SUA MOLDURA.....	32
2.9 SUBSTITUIÇÃO DE ALUMÍNIO DAS MOLDURAS EM PAINÉIS SOLARES POR POLÍMEROS.....	34
3. Objetivos.....	39

3.1 Objetivo Geral.....	39
3.2 Objetivos específicos.....	39
4. Parte Experimental.....	40
4.1. DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	41
4.2. OBTENÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE POLÍMERO RECICLADO.....	42
4.3. TESTES DE DESEMPENHO DOS POLÍMEROS FRENTE A INTEMPÉRIES.....	44
4.3.1. <i>Imersão em ambientes salinos a baixa e alta temperatura.....</i>	44
4.3.2. <i>Simulação a intempérie e radiação UV.....</i>	46
4.3.3. <i>Inspeção visual inicial, intermediária e final dos polímeros.....</i>	46
4.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO PP E PET RECICLADOS SUBMETIDOS OU NÃO ÀS SIMULAÇÕES AMBIENTAIS.....	47
4.4.1. <i>Resistência à tração.....</i>	47
4.4.2. <i>Resistência à flexão.....</i>	47
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	48
4.6. CARACTERIZAÇÃO DO PP E PET RECICLADOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	48
4.7. CARACTERIZAÇÃO DO PP E PET RECICLADOS POR FTIR (ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER)	49
4.8. SUBSTITUIÇÃO DO MATERIAL NA MOLDURA DO PAINEL SOLAR FOTOVOLTAICO.....	49
5. Resultados e Discussão.....	50
5.1. ACOMPANHAMENTO DOS ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À INTEMPÉRIES.....	50
5.1.1. <i>Avaliação da variação da massa dos corpos de prova expostos às diferentes intempéries.....</i>	50
5.1.2. <i>Inspeção visual dos corpos de prova expostos aos diferentes ambientes.....</i>	50
5.1.3. <i>Caracterização dos polímeros por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	53
5.1.4. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	56
5.2. DESEMPENHO MECÂNICO DOS POLÍMEROS FRENTE ÀS INTEMPÉRIES.....	59

5.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS.....	61
5.3.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	61
5.3.2. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	65
5.4. ESTUDO DE CASO: SUBSTITUIÇÃO DA MOLDURA DE ALUMÍNIO DO PAINEL SOLAR POR PP.....	68
5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	71
Referências bibliográficas.....	73

1. Introdução

Atualmente está sendo dada muita ênfase à preservação e conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Entre os diversos danos causados ao meio ambiente, um está relacionado com a disposição dos resíduos plásticos. Esses resíduos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, podem produzir gases tóxicos (MANO et. al., 1991). Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes da não utilização desses resíduos (MANO E BONELLI, 1994; FORLIN E FARIA, 2002).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) têm aumentado continuamente em volume (LEÃO E TAN, 1998), sendo que o resíduo plástico industrial e urbano representa cerca de 8% em massa do RSU, correspondendo de 15% a 20% em volume deste mesmo universo (AGNELLI, 1996). Os tipos de plásticos mais encontrados nos resíduos são o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poli (tereftalato de etileno) (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEAD), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). Como exemplo de quantidade, temos o PP que vem se tornando um dos plásticos mais consumidos no mercado nacional, devido à sua crescente utilização, principalmente no setor de embalagens de rápido descarte. Sua presença nos RSU é estimada em torno de 30% do total dos resíduos plásticos rígidos descartados, perdendo o primeiro lugar apenas para o PET (60%) (CRUZ E ZANIN, 1999).

Só no Brasil, das 60 milhões de toneladas de material de embalagens que foram produzidas de 2003 a 2010, o plástico ocupa o segundo lugar, depois do papel (59%) com um percentual significativo de 23%. Valores acima da quantidade de vidro e metais como alumínio e aço (DATAPACK, 2014).

A baixíssima degradabilidade aliada ao alto volume (baixa densidade) destes resíduos faz com que ocupem vastos espaços no ambiente por um longo tempo. Com o crescente uso desses materiais, principalmente na área de

embalagens, cujo descarte é muito rápido quando comparado a outros produtos, tem-se um agravamento dos problemas ambientais, prejudicando, inclusive, o tempo de vida útil dos locais de destino do lixo, como por exemplo, dos aterros sanitários.

Assim, a reciclagem é a forma de tratamento de resíduo plástico que mais tem concentrado esforços no âmbito empresarial e governamental, ou seja, é uma das maneiras de prolongar o tempo de vida dos plásticos, uma característica útil para as empresas e saudável para a sociedade e o meio ambiente. Tais esforços estimulam o surgimento de uma variedade de legislações, tecnologias e centros de pesquisa e desenvolvimento voltados para o setor. Portanto, a reciclagem apresenta-se como o método de reaproveitamento do resíduo plástico que contribui para a redução desse resíduo e recuperação do material dos plásticos descartados.

Por outro lado, soluções em materiais plásticos para substituir peças feitas tradicionalmente de metais têm sido objeto de grande número de empresas devido a constante evolução dos polímeros de engenharia de alto desempenho e a procura por um melhor desempenho das peças técnicas. O uso de plásticos oferece muitas vantagens, mas as diferenças inerentes entre os plásticos e os metais devem ser levadas em consideração desde o começo da pesquisa. Em busca do objetivo da substituição, uma revisão completa do projeto é necessária para que a produção seja adequada e vantajosa com a utilização do plástico com suas características próprias (KINDLEIN, 2006).

Um exemplo interessante e proposto neste trabalho é avaliar as características de materiais plásticos recicláveis e abundantes como o PET e PP, como substitutos de molduras dos painéis solares fotovoltaicos geralmente confeccionados de alumínio, isto pode ser feito avaliando e estudando seu comportamento térmico, mecânico, mudanças morfológicas e na aparência física quando submetido a intempéries.

O presente trabalho pretende estudar o comportamento químico, térmico, mecânico e morfológico do PP e PET reciclados submetidos às intempéries e suas possíveis aplicações.

2. Revisão da literatura

2.1 HISTÓRICO DA PRODUÇÃO E RECICLAGEM DE PLÁSTICO NO MUNDO

Os plásticos são "uma das maiores inovações do milênio" e certamente provou sua reputação para ser verdade. Existem inúmeras formas pelas que o plástico é e será utilizado nos próximos anos. O fato de que o plástico é leve, não enferruja ou apodrece, é de baixo custo, reutilizável e conserva recursos naturais é a razão pela qual o plástico ganhou tanta popularidade. Mais uma vez, os plásticos economizam energia e emissões de CO₂ durante a sua fase de utilização. Se tivéssemos que substituir todos os plásticos em todas as aplicações com a mistura predominante de materiais alternativos, e olhar a partir de uma perspectiva de ciclo de vida, então, 22,4 milhões de toneladas adicionais de petróleo bruto por ano seriam necessárias (PLASTICS EUROPE, 2012).

Desenvolvimentos constantes em tecnologia de polímeros, maquinário de processamento, "know-how" e custo de produção eficaz mostram como está sendo rápida a substituição dos materiais convencionais em todos os segmentos por plástico (PANDA 2010).

A inovação contínua explica que, a produção de plásticos aumenta em uma média em quase 10% a cada ano desde 1950. Dados de 2012 mostram que a produção mundial de plásticos atingiu a marca de 280 milhões de toneladas/ano, sendo o Brasil responsável por 2% desta produção, o que corresponde a aproximadamente 6 milhões de toneladas (PERFIL, 2012).

In 2013, a produção mundial de plásticos atingiu cerca de 300 milhões de toneladas, com 57 milhões de toneladas, só na Europa. A China é um dos maiores produtores de plásticos do mundo, acomodando quase 25 por cento da quota global em 2013. As vendas totais de plástico geraram 55 mil milhões de dólares americanos em 2013, nos Estados Unidos. Importações de plástico provenientes da China nos Estados Unidos estão aumentando progressivamente assim como a indústria de plástico da China crescendo. A produção de plásticos na China vai continuar se desenvolvendo e incluindo as empresas mais eficientes que produzem plásticos de qualidade superior (STATISTA, 2015).

Hoje em dia, os plásticos são quase completamente derivados de petroquímicos produzidos a partir de óleo fóssil e gás. Cerca de 4 % da produção de petróleo anual é convertida diretamente em plásticos de matéria-prima petroquímica (BRITISH PLASTICS FEDERATION, 2008). Como a fabricação de plásticos também requer energia, sua produção é responsável pelo consumo de um adicional semelhante quantidade de combustíveis fósseis. No entanto, também pode ser argumentado que o uso de plásticos leves pode reduzir o uso de combustíveis fósseis combustíveis, por exemplo, em aplicações de transporte quando plásticos substituir materiais convencionais mais pesados, como o aço ou alumínio (ANDRADY & NEAL 2009; THOMPSON ET AL, 2009b).

A rápida taxa de consumo de plástico em todo o mundo tem conduzido à criação de uma quantidade crescente de resíduos e esta por sua vez, apresenta maiores dificuldades para sua disposição final. Isto é devido ao fato de que a duração da vida dos resíduos plásticos é muito pequena (cerca de 40% têm uma duração de vida menor do que 1 mês) (ACHILIAS, 2007) e, dependendo da área de aplicação, a vida de utilização dos produtos de plástico varia de 1 a 35 anos (MUTHAA, 2006). A média ponderada de serviço de todos os produtos plásticos é diferente em diferentes países e na Índia e na maioria dos países de América do Sul é de 8 anos; isso é muito menos por que a vida útil média ponderada para a Alemanha que é estimada em 14 anos (MUTHAA, 2006).

Aproximadamente 50% dos plásticos são utilizados para aplicações descartáveis de uso único, tais como embalagens, filmes agrícolas e itens de consumo descartável, entre 20 e 25% para infraestrutura de longo prazo tais como tubos, revestimentos de cabos e materiais estruturais, e o restante para aplicações de consumo duráveis com tempo de vida intermediário, tal como em bens eletrônicos, móveis, veículos, etc (PLASTICSEUROPE, 2008b).

A maior parte dos plásticos não são biodegradáveis (ANDRADY, 1994), e são de fato extremamente durável, e, por conseguinte, a maioria dos polímeros fabricados hoje vão durar por pelo menos décadas e, provavelmente, durante séculos, se não milênios. Mesmo os plásticos degradáveis podem durar por um tempo considerável, dependendo dos locais e fatores ambientais, assim como as taxas de degradação dependem fatores físicos, tais como níveis de

exposição de luz ultravioleta, oxigênio e temperatura (SWIFT & WILES, 2004), enquanto os plásticos biodegradáveis requerem a presença de microorganismos adequados. Por isso, as taxas de degradação variam consideravelmente entre os aterros, terra e ambientes marinhos (KYRIKOU & BRIASSOULIS, 2007). Mesmo quando um item de plástico se degrada sob a influência do intemperismo, ele quebra primeiramente em pequenos pedaços de detritos de plástico, mas o próprio polímero pode não ser necessariamente totalmente degradado num período significativo. Como consequência, quantidades substanciais de plásticos estão se acumulando em aterros e contaminando o ambiente natural, gerando dano ao meio ambiente e problemas de gestão de resíduos (BARNES ET AL, 2009; GREGORY, 2009; OEHLMANN ET AL, 2009; RYAN ET AL, 2009; TEUTEN ET AL, 2009; THOMPSON ET AL, 2009b).

A reciclagem é claramente uma estratégia de gestão de resíduos, mas também pode ser vista como um exemplo da atual aplicação do conceito de ecologia industrial, considerando que, em um ecossistema natural não existem resíduos, mas apenas os produtos (FROSCHE & GALLOPOULOS 1989). A reciclagem de plásticos é um método para reduzir o impacto ambiental e esgotamento dos recursos. Fundamentalmente, os elevados níveis de reciclagem, como com a redução no uso, reuso e reparação ou re-produção podem permitir um determinado nível de serviço do produto com materiais de mais baixo custo (WBCSD, 2000).

2.2 FONTES DE RESÍDUOS PLÁSTICOS E SUA RECICLAGEM

Os resíduos plásticos podem ser classificados como desperdícios industriais e municipais de acordo às suas origens; estes grupos têm diferentes qualidades e propriedades e estão sujeitos a diferentes estratégias de manejo (BUEKENS, 1998). Os resíduos plásticos representam uma parte considerável dos resíduos municipais; além disso, grandes quantidades dos desperdícios plásticos surgem como um subproduto ou um produto defeituoso na indústria e na agricultura (MISKOLCZIA, 2004). Do total dos plásticos desperdiçados, mais de 78% do peso deste total corresponde a termoplásticos e o restante são termofixos (ACHILIAS, 2007). Os termoplásticos estão compostos de poliolefinas tais como polietileno, polipropileno, poliestireno e policloreto de

vinila (BALAKRISHNAN, 2007) e podem ser reciclados. Por outro lado, os termofixos incluem principalmente resinas epóxi e poliuretanos que não podem ser reciclados (ACHILIAS, 2007).

2.2.1 Resíduos plásticos urbanos (RSU)

As várias fontes de plásticos RSU incluem itens domésticos (recipientes para alimentos, embalagens de espuma, copos descartáveis, pratos, talheres, caixas de CD e cassete, copos de venda automática, caixas de equipamentos eletrônicos, tubo de drenagem, garrafas de bebidas carbonatadas, tubos de canalização e caleiras, pisos, espumas de amortecimento, espumas de isolamento térmico, revestimentos de superfície, etc.), agrícola (filmes plásticos, sacos de ração, sacos de adubo, e nos usos temporários, como capas para feno, silagem, etc.). Assim, os RSU recolhidos são constituídos principalmente por polietileno, polipropileno, poliestireno, cloreto de polivinila, poli tereftalato de etileno, etc. (BUEKENS, 1998).

A fim de reciclar os resíduos de plástico municipais, é necessária a separação dos plásticos de outros resíduos domésticos. Para plásticos misturados, alguns equipamentos de separação mecânica estão disponíveis neste momento (PLASTIC WASTE MANAGEMENT INSTITUTE, 1985; BAHR, 1979).

2.2.2 Resíduos plásticos industriais

Resíduos de plásticos industriais (denominados Resíduos primários) são aqueles decorrentes das grandes empresas de produção e processamento de plásticos e da indústria de embalagens. Os resíduos plásticos industriais são constituídos principalmente por plásticos provenientes de empresas de construção e demolição (por exemplo, tubos e acessórios de PVC, telhas e folhas), indústrias de elétricos de eletrônicos (por exemplo, caixas de interruptores, bainhas de cabos, caixas de cassetes, telas de TV, etc.) e as indústrias automotivas de reposição de peças para os carros, como as pás do ventilador, revestimentos de bancos, recipientes de bateria e grades frontais. A maioria dos resíduos de plástico industrial têm relativamente boas características físicas, ou seja, eles são suficientemente limpos e livres de contaminação e estão disponíveis em quantidades relativamente grandes. Têm

sido expostos a temperaturas elevadas durante o processo de fabricação, processo que poderia ter diminuído suas características, mas que não tem sido utilizado em nenhuma aplicação ou produto.

Os resíduos plásticos urbanos são heterogêneos, enquanto, os resíduos plásticos industriais são homogêneos por natureza. Para obter resíduos plásticos homogêneos, a mistura em extrusão seguida da peletização é um simples e eficaz meio de reciclagem. Mas quando os resíduos de plástico são heterogêneos ou consistem em resinas mistas, não são adequados para recuperação. Neste caso, um craqueamento térmico nos hidrocarbonetos pode proporcionar um meio adequado de reciclagem, o que é denominado reciclagem química (BUEKENS, 1998).

2.3 DIFERENTES MÉTODOS PARA A GESTÃO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS

Existem vários métodos para a eliminação de resíduos de plástico municipal e industrial, ou seja, aterro sanitário, incineração (com recuperação de energia), reciclagem de materiais verdadeiros (produto reciclado similar ou recuperação de monômero), e de recuperação química (MISKOLCZI, 2006). O tratamento adequado de resíduos de plástico é uma das principais questões da gestão de resíduos e é importante dentro dos aspectos energéticos, ambientais, econômicos e políticos (DELATTRE, 2001).

Nas sociedades mais desenvolvidas, o lixo orgânico doméstico incluindo embalagens de plástico, é depositado em aterro sanitário ou incinerado (MISKOLCZI, 2006). Durante o início de 2000, a maior quantidade de resíduos de plástico foi descartada em aterros (65-70%), e incineração (20-25%). A média de reciclagem é de apenas 10% (BUEKENS, 1998). Este valor varia de país para país, porém é aproximado com alguma exceção. No Japão, a percentagem de resíduos de plástico municipais, como uma fracção de resíduos sólidos urbanos, que foi disposta em aterros no início de 1980, foi estimada em 45%, incineração foi de 50%, e o outro 5% foi submetida a separação e reciclagem. Nos EUA, mais de 15% do total de RSU foi incinerado em 1990; apenas cerca de 1% de plásticos pós-consumo foi reciclado. Na Índia, em 1998, em torno de 800.000 toneladas, representando 60% dos

resíduos plásticos gerados na Índia. Este nível de reciclagem é o mais alto do mundo.

A taxa mundial de reciclagem de plásticos pós-consumo em 2006 foi de 19,7%, com reciclagem mecânica em 19,1% (até o ponto 2.5% em relação a 2005) e reciclagem de matéria-prima a 0,6% (queda de 1% em relação a 2005). A partir dos dados recentes acima é evidente que há um aumento na operação de reciclagem (material e energia) em comparação aos aterros devido às normas rígidas e crescente consciência ambiental. Na Figura 2.1 são representadas as diferentes rotas para gestão de resíduos plásticos.

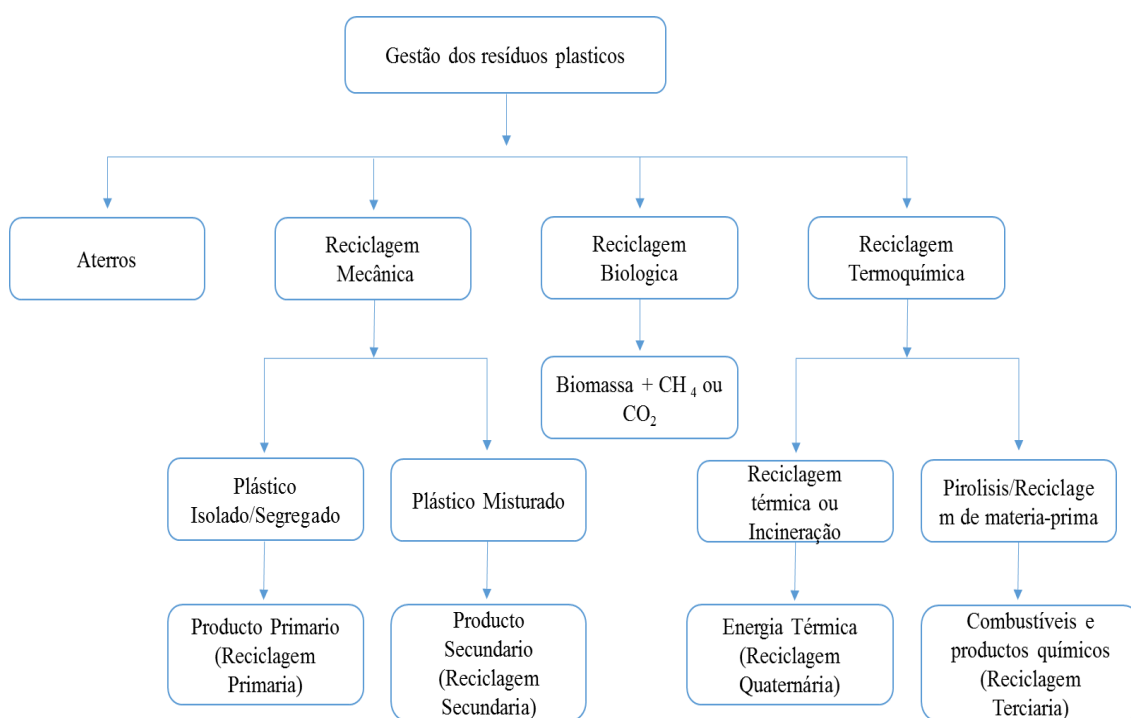


Figura 2.1. Diversas formas de disposição dos resíduos plásticos.

2.3.1. Aterros

A maior parte dos resíduos sólidos, incluindo plásticos tem sido submetida a aterro. No entanto, a eliminação dos resíduos para aterro está se tornando indesejável devido a pressões legislativas (onde resíduos para aterro deve ser reduzida em 35% em relação ao período de 1995 a 2020), o aumento dos custos, a geração de gases explosivos de efeito estufa (como metano) e a pobre biodegradabilidade dos comumente polímeros de embalagem utilizados (GARFORTH, 2004). À luz destes riscos, a EPA (Environmental Protection Agency) melhorou os regulamentos federais para aterros através da

normalização do uso de forros na base do aterro, testes de água de campo para vazamentos de resíduos, e cuidados de encerramento pós aterro; no entanto, uma vez que os resíduos plásticos tenham um volume elevado à relação de peso, o espaço apropriado em aterro começa se tornar um pouco assustador e caro. Assim, os outros métodos delineados na Figura 2.1 devem ser preferidos como uma alternativa de procedimento de gestão resíduos para substituir aterros.

2.3.2 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica é o reprocessamento dos plásticos utilizados para formar novos produtos similares. Este é um tipo de reciclagem de plástico primária e secundária a onde os resíduos plásticos homogêneos são convertidos em produtos com menos ou quase o mesmo nível de desempenho que o produto original. Vários esforços foram feitos pelos tecnólogos de polímeros na década de 1970 para recuperar materiais de resíduos plásticos adequados para um segundo uso, mas a experiência prática tem demonstrado que o reprocessamento de plásticos contaminados misturados produz blendas de polímero, que são mecanicamente inferiores e com pouca durabilidade em comparação com aqueles produzidos a partir de polímeros virgens (SCOTT, 2000). Embora à primeira vista, a reciclagem mecânica dos resíduos de plástico parece ser uma operação 'verde', a operação reprocessamento não é rentável sempre, uma vez que precisa de alta energia para limpeza, seleção, transporte e processamento, além dos aditivos utilizados para proporcionar um produto com manutenção (MANTIA, 2002). Mais uma vez, a reciclagem dos materiais da família de resíduos plásticos é particularmente difícil quando eles estão contaminados com resíduos biológicos ou, como é geralmente o caso, quando eles são uma mistura de diferentes tipos de plásticos. Novas tecnologias estão sendo introduzidas para classificar automaticamente os plásticos tais como fluorescência de raios X, infravermelho e espectroscopia no infravermelho próximo, eletrostática e flotação. No entanto, a viabilidade econômica e praticabilidade de tais processos em aplicação industrial não são aparentes (WASTEONLINE; 2013).

2.3.3 Reciclagem biológica

Os plásticos biodegradáveis já estão sendo utilizados com sucesso em diferentes países. Eles são introduzidos na indústria de alimentos, e fotodegrada em seis semanas. Existe também potencial na utilização de tais materiais plásticos em aplicações de não-embalagem, tais como componentes de computador ou de carro.

No entanto, existem várias preocupações sobre a utilização de plásticos degradáveis. Em primeiro lugar, estes plásticos apenas irão degradar depositados em condições adequadas. Por exemplo, um produto de plástico fotodegradável não se degradará se for enterrado em um aterro sanitário, local onde não há luz. Em segundo lugar, eles podem causar um aumento nas emissões de metano do gás de efeito estufa, já que o metano é liberado quando os materiais são biodegradáveis por via anaeróbia. Em terceiro lugar, a mistura de plásticos degradáveis e não degradáveis pode complicar os sistemas de classificação plásticos. Por último, mas não menos importante, o uso destes materiais pode levar a um aumento dos resíduos plásticos e lixo se as pessoas acreditam que plásticos descartados irão simplesmente desaparecer (WASTEONLINE; 2013).

2.3.4 Reciclagem térmica/incineração

A geração de energia a partir da incineração de resíduos plásticos é em princípio um uso viável para polímeros usados . A Tabela 2.1 (SCOTT, 2000) mostra que, o valor calorífico do polietileno é semelhante ao do óleo combustível e a energia térmica produzida pela incineração de polietileno é da mesma ordem que a utilizada na sua fabricação. A incineração é a recuperação de energia preferida das autoridades locais, porque há um ganho financeiro com a venda de plásticos usados como combustível (SCOTT, 1999).

Tabela 2.1 Poder calorífico para diferentes plásticos comparados a combustíveis convencionais.

Combustível	Poder Calorífico (MJ/kg)
Metano	53
Gasolina	46
Óleo combustível	43
Carvão	30
Polietileno	43
Plásticos misturados	30-40
RSU	10

2.3.5. Reciclagem Química

A reciclagem química ou reciclagem terciária visa converter resíduos de polímero em monômeros originais ou outros produtos químicos valiosos. Estes produtos são úteis como matéria-prima para uma variedade de processos industriais ou como combustíveis para transporte. Existem três abordagens principais: despolimerização, oxidação parcial e craqueamento (térmico, catalítico e hidrocrackeamento) (PANDA, 2010).

Entre os diversos tipos de reciclagem abordadas nesta revisão, a adotada para este trabalho foi a reciclagem mecânica, a fim de se propor um reuso mais sustentável para o PET e PP, alguns dos principais polímeros mais utilizados no mundo. .

2.4 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO): HISTÓRICO, OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E RECICLAGEM

Em 1930 Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro poliéster linear a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico

hexadecametileno, obtendo-se a primeira fibra sintética. Entretanto, a baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica da fibra comprometiam a qualidade do produto final (PAUL ET AL, 1985). Somente em 1941, o poli (tereftalato de etileno) (PET), conhecido durante muitos anos somente sob a forma de fibra e chamado, inicialmente, de “poliéster”, foi sintetizado por dois químicos britânicos, J. T. Dickson e J. W. Whinfield (EHRIG, 1992).

Nos anos 50, época de transição entre o período de guerras da primeira metade do século XX e o período das revoluções comportamentais e tecnológicas da segunda metade, a produção de PET foi principalmente dirigida para aplicações na indústria têxtil, impulsionada pela empresa *DuPont*. Nos anos subsequentes, houve grande desenvolvimento tecnológico na fabricação e posterior aplicação deste polímero, para os fins mais variados. Nos anos 60, o filme de PET biorientado (produzido por biorientação de uma fina película do polímero em pelo menos duas etapas, em direções opostas) (BARRY, 1993) foi utilizado, com grande aceitação, como material de embalagem para acondicionamento de alimentos. Em 1962, a Goodyear utilizou o PET na confecção de pneus.

Em 1973, através dos processos de conformação de injeção e sopro com biorientação desenvolvidos pela *DuPont*, o PET foi introduzido em aplicações como garrafas, as quais começaram a ser comercializadas em 1977 nos Estados Unidos, revolucionando o mercado de embalagens e notadamente o de bebidas carbonatadas. Entretanto, o PET como embalagem para garrafas tornou-se disponível no Brasil apenas em 1989 (ISOLDI, 2003).

O PET é um dos materiais, sob a forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas, de maior sucesso nas últimas décadas, com crescente aplicabilidade devido às peculiares características que possui e que lhe conferem grande versatilidade. Com relação à sua obtenção, o PET é um poliéster saturado formado pela reação de condensação reversível entre o ácido tereftálico (TPA), ou o éster tereftalato de dimetileno (DMT), com o etileno glicol (EG). A polimerização ocorre por aquecimento dos reagentes na presença de um catalisador de antimônio (usualmente o trióxido de antimônio), com remoção de água ou metanol (MANO, 1991).

Pertencente à família dos poliésteres, o PET é um polímero que possui, em sua cadeia, anéis benzênicos e grupos ésteres. A cadeia alifática (aberta e

não cíclica), juntamente com o oxigênio presente na cadeia principal de sua estrutura química (Figura 2.2), são responsáveis por conferir flexibilidade ao PET a temperaturas acima de sua transição vítrea. Entretanto, o grupo benzênico presente na estrutura do PET confere rigidez, além de elevada estabilidade hidrolítica à cadeia polimérica (PAUL ET AL, 1985; ISOLDI, 2003; ROMÃO, 2009).

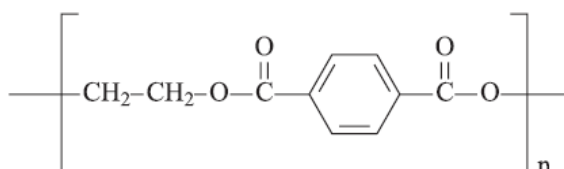


Figura 2.2 Estrutura química do PET.

O PET possui massa molar ponderal média variável, que pode assumir valores desde 45.000 g mol⁻¹, quando o PET é utilizado para a confecção de garrafas, até valores próximos a 15.000 g mol⁻¹, quando este é destinado para a fabricação de fibras. A densidade do PET pode assumir valores em torno de 1,38 g cm⁻³ (ALVES, 1998).

Variando-se as condições do processo de cristalização do PET, uma extensa faixa de porcentagens de cristalinidade pode ser alcançada, desde 50% até 95% de cristalinidade máxima, sob condições muito específicas. Esta extensa faixa de porcentagens de cristalinidade torna possível a obtenção de variações significantes nas propriedades mecânicas do PET (ISOLDI, 2003).

Com temperaturas de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 75°C e de fusão cristalina (T_m) em torno de 265°C, o PET possui razoável manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Diferentemente de outros poliésteres, o PET é resistente a ataque de ácidos, bases e água. Este fato deve-se à presença dos anéis aromáticos neste polímero e ao empacotamento de suas cadeias poliméricas, o que dificulta o acesso dos reagentes. No entanto, em temperaturas acima da T_g do polímero (acima de aproximadamente 75°C), a reação de hidrólise do PET é acentuada. Em temperaturas na faixa de 100-120°C, com a presença de 100% de umidade relativa, a hidrólise do PET é aproximadamente 10 mil vezes mais rápida que sua degradação térmica e 5 mil vezes mais rápida que a oxidação

em ar (BARBOZA, 2003). Launay, Thominette e Verdu (1994) concluíram que a reação de hidrólise é autocatalítica, devido à formação de ácidos carboxílicos (grupos carboxílicos terminais), sendo dependente do grau de cristalinidade e hidrofiliabilidade do polímero. As regiões cristalinas do polímero atuam como uma espécie de barreira, pois reduzem a permeação de umidade e a difusão do oxigênio. Para o PET, a hidrólise é considerada um processo de cisão simples, formando moléculas de baixa massa molar com grupos carboxílicos ou hidroxílicos em suas extremidades (Figura 2.3). Assim, o PET possui boa resistência química a ácidos e bases, como mencionado anteriormente, embora possa sofrer hidrólise na presença de água, sendo que a hidrólise exerce uma influência muito maior na degradação do PET frente à degradação oxidativa ou térmica (SPINACÉ, 2000).

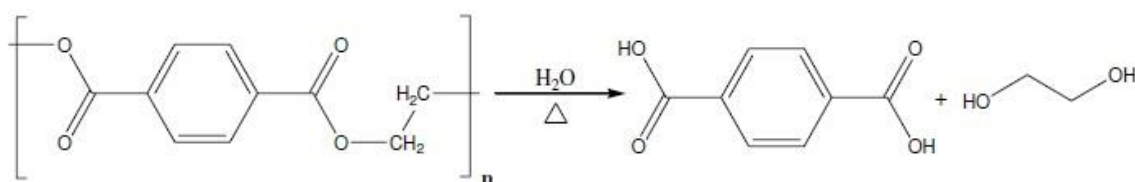


Figura 2.3 Hidrólise do PET.

Importante destacar que a transparência no estado não cristalino, aliada à sua propriedade de baixa permeabilidade a gases (principalmente O₂ e CO₂), tornaram o PET muito importante no desenvolvimento da indústria de embalagens, principalmente de garrafas para refrigerantes (BILLMEYER JR., 1995). Assim, as propriedades apresentadas pelo PET o tornaram um importante substituto de materiais convencionais como o vidro, o PVC, as latas de aço e alumínio, dentre outros materiais (ISOLDI, 2003). Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando em 2010, somente no Brasil, uma produção em torno de 550.000 ton.

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), a principal reciclagem praticada, a mesma que gerou o material utilizado no presente trabalho, é a mecânica. O PET é considerado o segundo material mais reciclado no país, superado apenas pelo alumínio (DOS SANTOS, 2008; ROMÃO, 2009).

A reciclagem mecânica do PET pós-consumo inicia com a coleta das garrafas de refrigerantes descartadas pela sociedade. Nesta fase, os catadores recolhem manualmente as garrafas encontradas no meio ambiente, em aterros sanitários, lixões, ou unidades municipais de coleta seletiva. Após esta etapa, tampas, rótulos, dentre outros materiais são retirados das garrafas, o que leva a uma perda de aproximadamente 18% (em massa) do material recolhido (WELLE, 2011). As garrafas são então separadas por cor e prensadas, originando fardos com peso médio de 80 kg e volume de 0,5 m³. A prensagem e enfardamento (Figura 2.4) viabilizam o acondicionamento e a comercialização do material (DOS SANTOS, 2008).



Figura 2.4 Fardos de garrafas de PET prensadas. Disponível em <http://www.abipet.com.br>, acesso em fevereiro 2015.

Para que o material adquira valor comercial agregado é importante que esteja com a menor contaminação possível, pois a presença de contaminantes como o vidro, papel, metais ou outros polímeros como o poli (cloreto de vinila) (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), dentre outros, provoca a desvalorização do material enfardado ou, até mesmo, pode inviabilizar sua comercialização. Destaca-se o PVC, cuja degradação térmica pode promover a

geração de ácidos que provocam a hidrólise e consequente degradação do PET, mesmo em concentrações da ordem de 400 ppm (DOS SANTOS, 2008).

O PET enfardado é então enviado para centenas de empresas recicladoras que revisam a sucata com o auxílio de uma esteira transportadora equipada com um detector de metais. As contaminações visíveis são removidas manualmente, por peneira estática ou vibratória, dentre outros dispositivos. Na etapa seguinte, as garrafas são moídas em moinhos de facas rotativas originando o PET moído, denominado flocos ou *flakes*, com granulometria em torno de 9,5 mm (DOS SANTOS, 2008).

Os flocos moídos são transportados pneumaticamente para as lavadoras na presença de água e produtos químicos de limpeza como a soda cáustica, em concentrações de 2-3% em massa, por exemplo. As lavadoras são máquinas que possuem pás rotativas presas ao eixo central e apoiadas por mancais, girando na velocidade de 1200 rotações por minuto, e assim promovendo grande atrito e movimentação dos *flakes*. O eixo da máquina é envolto por uma chapa metálica perfurada, que mantém o material no processo, e permite a passagem de soluções de limpeza e da sujeira extraída dos flocos para fora do sistema (DOS SANTOS, 2008; WELLE, 2011).

Um tanque de decantação, abastecido com água, recebe o material pré-lavado, onde os *flakes* de PET descem para o fundo do tanque, separando-se do PE e PP (materiais que compõem, no geral, as tampas das garrafas PET), que flutuam na superfície da água, sendo continuamente removidos do processo através de um fluxo que transborda por um dreno, localizado na parte superior do tanque. Em seguida, os *flakes* de PET lavados são encaminhados para as centrífugas de secagem (DOS SANTOS, 2008; WELLE, 2011).

Por meio de centrífugas rotativas idênticas às lavadoras, porém, sem adição de água ou soluções de limpeza, a umidade superficial do polímero é reduzida por centrifugação. Um transportador pneumático conduz o PET limpo e seco para silos de armazenagem, que permitem a embalagem do polímero em grandes sacos, já em condições de comercialização, ou destinados a outros processos complementares, conforme a Figura 2.5 (DOS SANTOS, 2008). No que tange à energia consumida nos processos de reciclagem, estima-se que, em média, é consumido apenas 30% da energia que seria utilizada na produção da resina virgem (MANCINI, 1998).

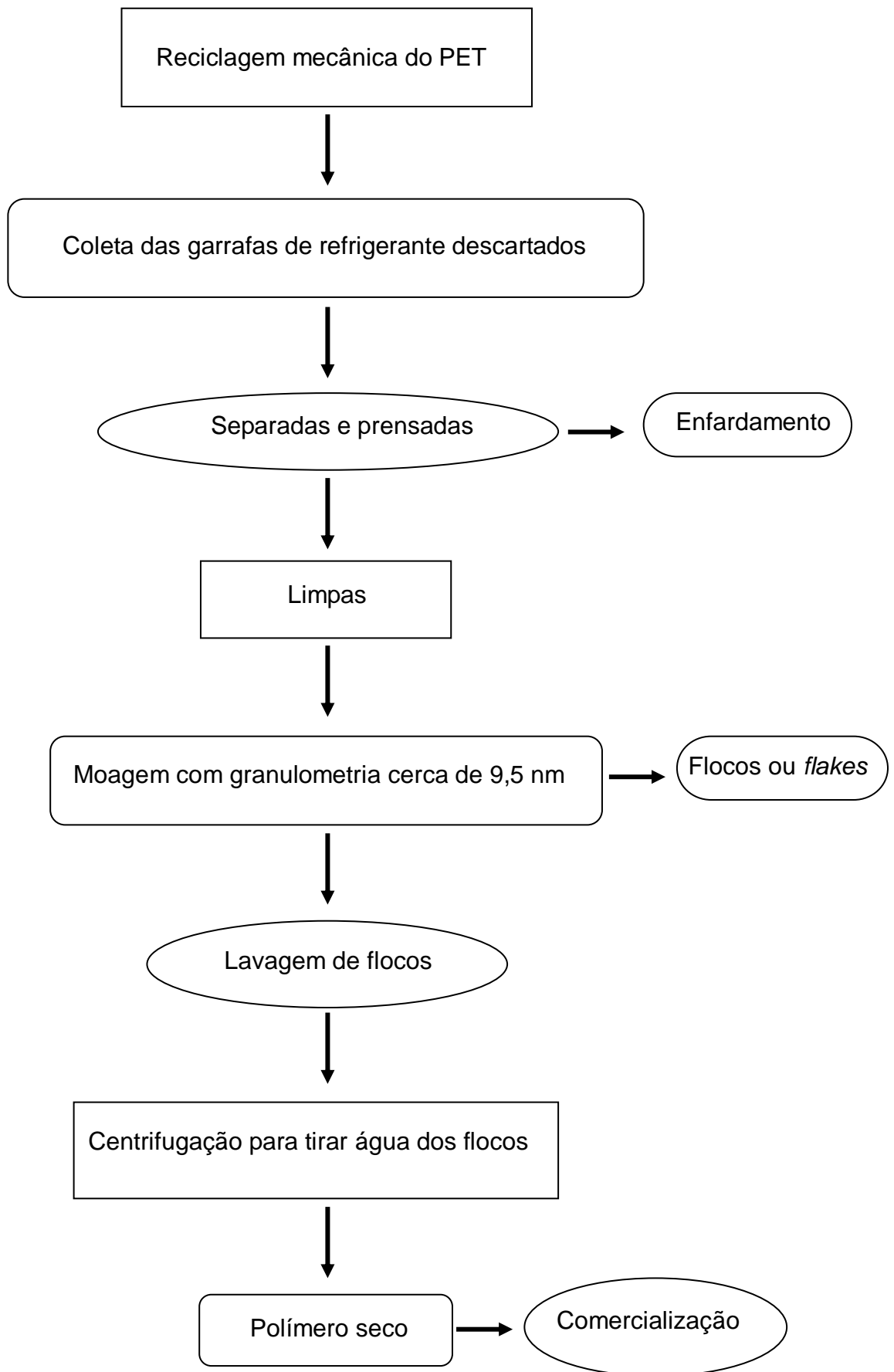


Figura 2.5. Diagrama do processo da reciclagem mecânica do PET

Em 2007, o Brasil revalorizou mais da metade do PET consumido nacionalmente, posicionando-se como o segundo maior reciclador de PET do planeta, à frente da média europeia com 40%, e dos Estados Unidos, com 23,5%, sendo superado apenas pelo Japão, que reaproveitou 66,3% do polímero consumido. A posição mundial brasileira manteve-se em 2013 (ABIPET, 2013).

A indústria de reciclagem de polímeros no Brasil é constituída por cerca de 490 empresas recicladoras, 53% delas concentradas na região Sudeste, com faturamento de R\$ 1,22 bilhão/ano, gerando 11.500 empregos diretos (ROMÃO, 2009). De acordo com o sétimo censo da reciclagem do PET no Brasil, realizado pela ABIPET, o Brasil, em 2012, recuperou 58,9% de PET pós-consumo, dado que representa um total de 331.000 ton do polímero. Assim, o país posicionou-se mundialmente, como já citado anteriormente, como o segundo maior reciclador de PET.

2.5 POLIPROPILENO: HISTÓRICO, OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E RECICLAGEM

O polipropileno (PP), também denominado polipropeno, é um termoplástico, opaco, de cor branca, com excelente balanço de propriedades elétricas e resistência à fadiga. Apresenta custo relativamente menor quando comparado a outros polímeros, além de alta resistência química e a solventes e resistência ruim à luz ultravioleta (UV) (CALLISTER, 2008; MANO, 2003). O PP foi desenvolvido em 1954 e é utilizado em amplas aplicações como na fabricação de garrafas esterilizáveis, filmes para embalagens, malas de bagagem, para-choques de carros, brinquedos, seringas de injeção descartáveis, carcaças de eletrodomésticos, recipientes, tubos para carga de caneta esferográfica, entre outras aplicações (MANRICH, 2005; MANO, 2001; CALLISTER, 2008). Possui desempenho limitado em baixas temperaturas devido a sua temperatura de transição vítrea e apresenta estrutura molecular de acordo com o apresentado na Figura 2.6.

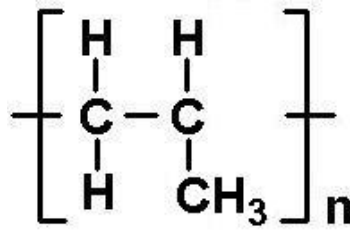


Figura 2.6 Estrutura química do PP.

A presença de grupos metila (-CH₃) pendentes na cadeia principal pode alterar as propriedades do polímero de diferentes formas como causar um leve endurecimento da cadeia e interferir na simetria molecular. Esse endurecimento pode levar a um aumento na temperatura de fusão do polímero e a interferência na simetria molecular pode tender a diminuí-lo. A interação espacial das macromoléculas comerciais apresenta estrutura regular isotática, ou seja, a interação entre os segmentos de uma mesma macromolécula que se dobrassem entre si, podem criar uma ordem tridimensional e então um retículo cristalino real (MASSON, 1998). Os polímeros de PP são semicristalinos e nunca totalmente cristalinos, como consequência da longa cadeia e de seu emaranhamento.

A temperatura de fusão do polímero, T_m é sempre maior que a temperatura de transição vítrea, T_g. Assim o polímero pode ser duro e rígido ou flexível. O desenvolvimento da cristalinidade em polímeros depende da regularidade da estrutura no mesmo. Assim polímeros isotáticos e sindiotáticos são geralmente cristalinos, enquanto que polímeros atáticos são totalmente amorfos (SPERLING, 1992).

As propriedades mecânicas do polipropileno dependem da relação entre as fases cristalinas e amorfas. Por ser um polímero semicristalino, sua orientação molecular é muito explorada (MANRICH, 2005).

As diferentes propriedades do polipropileno são determinadas pela ordenação da estrutura molecular, comprimento da cadeia, cristalinidade, variação espacial e condições de processamento. No produto final as propriedades mecânicas são função das condições de processamento e da ordenação da cadeia polimérica. Já a morfologia cristalina, depende da temperatura de fusão, orientação do polímero e das taxas de aquecimento e resfriamento. Por ser uma resina de baixa densidade que oferece um bom

equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada.

O polipropileno apresenta resistência limitada ao calor; embora se fabrique polipropilenos termoestabilizados, destinados a aplicações que exijam uso prolongado em temperaturas elevadas, adequadas ao comportamento do polímero. O PP resiste a maioria dos agentes químicos de natureza orgânica. Entretanto, é atacado por compostos halogenados, por ácido nítrico fumegante e por outros agentes oxidantes ativos, além de serem também atacados por hidrocarbeto aromáticos e clorados, em altas temperaturas.

Os compostos de PP são desenvolvidos utilizando resinas diferenciadas, o que permite uma ampla gama de variações estruturais e morfológicas nos diferentes tipos de homopolímeros e copolímeros produzidos. Dentre todos os polímeros, o polipropileno é um dos mais estudados quando se pretende obter polímeros carregados e/ou reforçados (SARANTÓPOULOS, 2002). Os polipropilenos não-reforçados são utilizados em aplicações de embalagens, tais como recipientes farmacêuticos e médicos moldados por sopro, além dos destinados a alimentos. Os tipos expandidos são empregados em móveis e encostos de assentos de automóveis (ALBUQUERQUE, 2001).

Tanto os tipos reforçados como os não-reforçados são aplicados em automóveis, aparelhos domésticos e elétricos. Por exemplo: carcaças de baterias e de lanterna, rotores de ventoinha, carcaças de ventiladores, forros de proteção e guarda-luvas, bombas domésticas, carcaças de ventoinhas, pás de ventiladores e como suportes para peças elétricas condutoras de corrente, carretéis de bobinas, capas protetoras de cabos elétricos, jogos magnéticos de TV, cartuchos para fusíveis e como isoladores, entre outras aplicações (ALBUQUERQUE, 2001).

A viabilidade econômica da reciclagem PP é dificultada pelo baixo custo do polímero virgem e do tipo de aplicações que utilizam a resina. O transporte dispendioso de partes relativamente grandes que contêm pouco polímero é também um obstáculo para uma reciclagem comercialmente viável, dada a ampla utilização de PP em aplicações de embalagem. As restrições econômicas não permitem às recicladoras muitas oportunidades de realizar

processos de reciclagem caros como qualquer separação prolongada protocolo de rejuvenescimento propriedade usando aditivos caros (SPINACE, 2005).

A embalagem, grande segmento de consumo do polipropileno, não é vulnerável aos períodos de recessão, mas é bastante influenciada pela legislação sobre reciclagem. Dependendo das propriedades necessárias para uma embalagem específica, o polipropileno pode competir com outros termoplásticos, como polietileno, PVC ou poliestireno. Uma aplicação importante neste segmento está no filme orientado do polipropileno, que tem grande uso na embalagem de cigarros. Outro uso significativo do filme orientado está na fita adesiva, substituindo o PVC. Nas embalagens rígidas, a escolha pode recair para o copolímero de polipropileno estatístico de alta performance, substituindo o PET quando a rigidez do vasilhame e o enchimento a quente são variáveis importantes, e a barreira ao oxigênio não é necessária (SPINACE, 2005).

Em termos ambientais, o polipropileno tem bastante aceitação, pois é reciclável e fácil de incinerar. Se a legislação no futuro obrigar a reciclagem total dos automóveis, o polipropileno aumentará ainda mais o seu uso neste segmento.

2.6 INFLUÊNCIA DE INTEMPÉRIES NA DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

A durabilidade dos materiais poliméricos é marcadamente influenciada pela degradação que sofrem devido a sua susceptibilidade as diferentes condições ambientais (DAVIS; SIMS, 1983). Considera-se como degradação qualquer alteração sofrida por um material durante a sua vida, tanto na aparência como nas propriedades químicas ou mecânicas. Esta degradação é o resultado de agressões química ou física do meio, com reações fotoquímicas que envolvem radiação ultravioleta, fótons da luz e oxigênio atmosférico levam à ruptura de cadeias poliméricas. Estas reações químicas podem ser aceleradas por fatores como altas temperaturas, causadas pelo aquecimento solar, tensões aplicadas externamente ou internas geradas durante o processo de moldagem, e variações de temperatura ou nos coeficientes de expansão térmica nos diferentes pontos da peça durante o processamento (WHITE; TURNBULL, 1994).

A degradação dos materiais poliméricos frente aos agentes da natureza ocorre como resultado do ataque químico e físico pelo ambiente, normalmente através da combinação de uma série de agentes cujos mecanismos são muito variados (WHITE; TURNBULL, 1994). Estas mudanças químicas e físicas são irreversíveis e conduzem à falha prematura do material (VALADEZ; CERVANTES; VELEVA, 1999).

Geralmente, a maioria das falhas que acontecem nos materiais poliméricos devido a processos de degradação pode ser atribuída a três tipos de fontes (WHITE; TURNBULL, 1994): Degradação molecular causada durante o processamento, geralmente devido as elevadas temperaturas e frequentemente combinado com a oxidação atmosférica; Degradação em serviço causada pelo meio natural; e Ataque de agentes quimicamente agressivos durante a vida de serviço.

O envelhecimento natural de qualquer polímero depende geralmente de vários parâmetros tais como, radiação ultravioleta, temperatura e umidade. Estes fatores determinam a vida de um produto feito de polímero em aplicações ao ar livre (SAMPERS, 2002; ROY et al., 2005).

Num meio quimicamente agressivo as moléculas poliméricas podem ser quebradas (cisão das cadeias), originar ligações cruzadas (cross-linking) ou sofrer reações de substituição. A substituição é menos comum e provoca pequenas mudanças nas propriedades do polímero. A cisão e as ligações cruzadas, ambas acontecem nas condições naturais de aplicação. A degradação molecular pode acontecer durante o processamento (WHITE; TURNBULL, 1994).

Um material semicristalino tem uma estrutura composta majoritariamente por três regiões: uma região cristalina ordenada, uma região desordenada chamada de amorfa e uma região interfacial (MANDELKERN, ÁLAMO, 1990; VALADEZ, CERVANTES, VELEVA, 1999). As reações de degradação acontecem quase exclusivamente na fase amorfa do polímero porque esta absorve o oxigênio muito mais rapidamente que a fase cristalina (KOMITOV, KOTOV, STANCHEV, 1989; WHITE, TURNBULL, 1994). Além disto, a oxidação pode ocorrer preferencialmente na fronteira entre as fases amorfa e cristalina onde o dano será maior (SCHIERS, BIGGER, DELATYCKI, 1991; WHITE, TURNBULL, 1994).

Geralmente com a exposição ao intemperismo à superfície da maioria dos polímeros fica enrijecida, isto é atribuído à cisão. Em alguns casos a deterioração acontece antes do esperado e é explicado pela redução do peso molecular (WHITE, TURNBULL, 1994).

As trincas se formam facilmente numa camada enrijecida, às vezes aparentemente sem a existência de uma força externa aplicada. Estas trincas podem atuar como concentradores de tensões, e facilitar a falha do material menos degradado na parte mais próxima ao centro da seção (SCHOOLENBERG, 1988).

No entanto, o caso do enrijecimento das superfícies poliméricas devido ao efeito do meio, a análise da fratura mecânica nestes casos é menos direta devido a variação das propriedades ao longo da profundidade do material. O módulo de elasticidade pode mudar como uma função da profundidade até a superfície, e se é o caso de uma deformação aplicada a densidade da energia de deformação também variará com a profundidade (WHITE; TURNBULL, 1994).

2.6.1 Influência da radiação ultravioleta na degradação dos polímeros

A durabilidade dos materiais orgânicos, exposto a intemperismo, é determinada fundamentalmente pela radiação solar que incide sobre eles (SEARLE, 1994).

Enquanto outros fatores do meio contribuem a limitar a vida do material exposto, a energia do sol absorvida pelo material é principalmente responsável pelo efeito destrutivo do meio. A luz solar tem o maior potencial para quebrar as ligações químicas. Este é um pré-requisito para as mudanças químicas que causam a degradação do material. Outros fatores do meio tais como calor, umidade e oxigênio geralmente promovem o envelhecimento devido a reações secundárias, seguindo as reações primárias de rompimento das ligações provocadas pela luz (VALADEZ, VELEVA; 2004).

Muitos polímeros são propensos à degradação causada pelas reações fotoquímicas envolvendo os fótons da radiação ultravioleta que leva à cisão das cadeias poliméricas. Estas reações químicas podem ser aceleradas pelo aumento da temperatura pelo efeito de aquecimento do material devido à radiação solar ou mesmo pela presença de tensões, tanto aplicadas sobre o

mesmo, quanto residuais do processamento (WHITE; TURNBULL, 1994). A deterioração dos polímeros expostos à radiação ultravioleta é uma das principais desvantagens do emprego destes materiais para seu uso ao ar livre (VALADEZ; CERVANTES; VELEVA, 1999).

O processo de foto-oxidação pode ser iniciado por um radical de cadeia ou pela dissociação causada pela colisão de um fóton com suficiente energia com uma molécula polimérica ou como resultado de alguma impureza presente (WHITE; TURNBULL, 1994).

Os polímeros são sensíveis a vários tipos de radiação como ultravioleta, raios gama, feixe eletrônico e neutrônico, iônicos entre outros (SUAREZ, MANO; 2001), (SUAREZ; MONTEIRO; MANO, 2002). Estes agentes externos normalmente afetam a superfície a níveis maiores que no interior do material, mas não obstante podem ter uma grande influência no desempenho global do material dependendo da aplicação que este vai ter. Os processos de envelhecimento originado pela exposição em condições de intemperismo é um dos processos mais significativos que conduzem à modificação da superfície do polímero, e tem suas implicações práticas (TAVARES et al., 2003).

2.6.2 Influência da temperatura na degradação dos polímeros

A maioria dos ensaios de envelhecimento artificial são conduzidos em elevada temperatura, isto é feito com o objetivo de aumentar termicamente a velocidade das reações. Este aumento da temperatura pode promover processos de degradação que não aconteceriam em temperatura ambiente (KOCKOTT, 1985).

A temperatura da superfície do polímero exposto à luz solar pode ser muito maior que a do ambiente circundante devido ao calor desenvolvido no material (RABONAVITCH, QUEENSBERRY, SUMMERS, 1983; ANDRADY et al., 1998; ROY et al., 2005). A superfície que é submetida diretamente à radiação solar fica mais aquecida que as outras superfícies, somado à baixa condutividade térmica dos polímeros, isto pode originar um gradiente de temperatura significativa, o que provoca o desenvolvimento de tensões térmicas. Estas tensões podem originar esforços de tração e formação de trincas superficiais que levam à formação de macro trincas as que ocasionam a falha do componente (WHITE; TURNBULL, 1994).

Durante o processo de fabricação, quando a temperatura requerida para produzir o fluxo desejado para a operação, é frequentemente maior que o suficiente para promover uma degradação significativa, especialmente na presença de oxigênio. Às vezes as forças sobre o fluxo são suficientes para causar cisão mecânica nas cadeias poliméricas (WHITE; TURNBULL, 1994). A degradação térmica é importante devido a que o dano originado no polímero durante seu processamento a elevadas temperaturas pode levar a subsequente deterioração adicional, sob condições de foto-oxidação. A degradação molecular que acontece durante a fabricação pode fazer o polímero mais vulnerável a danos durante sua subsequente exposição ao meio natural (WHITE; TURNBULL, 1994).

2.6.3 Influência do oxigênio na degradação dos polímeros

A taxa de oxidação dos processos de envelhecimento é sensível à pressão do oxigênio na interfase gás-sólido (CLARK, MUNRO, 1984; WHITE, TURNBULL, 1994). O aumento da pressão do oxigênio pode acelerar algumas reações.

Temperaturas e tensões de cisalhamento afetam significativamente a cinética e os mecanismos de degradação da maioria dos polímeros. A literatura reporta dois mecanismos de degradação predominantes que dependem da temperatura e das tensões de cisalhamento (E'LDAROV et al., 1996; PINHEIRO, CHINELATTO, CANEVAROLO, 2004, 2006): cisão de cadeias e ramificação das cadeias levando a um decréscimo ou crescimento do peso molecular. O processo de ramificação pode levar à formação das ligações cruzadas.

O oxigênio disponível no sistema e sua concentração têm um papel importante na degradação termo mecânica (HOLMSTRÖM, SÖRVIK, 1978; GUGUMUS, 2000). Durante o processamento do polímero, as macromoléculas sofrem cisão devido à ação da temperatura e das tensões de cisalhamento, formando macro radicais, se a concentração de oxigênio é baixa os macroradicaís podem reagir com outros dando lugar a ramificações (RIDEAL, PADGET, 1976; HOLMSTRÖM, SÖRVIK, 1978). Por outro lado, se a concentração de oxigênio é grande facilita sua reação com os macroradicaís, dando origem à propagação da degradação por meio da formação de radicais

livres e compostos instáveis que atacam as cadeias poliméricas (PINHEIRO, CHINELATTO, CANEVAROLO, 2004, 2006).

A origem do mecanismo de cisão de cadeias poliméricas ocorre devido ao ataque de oxigênio que dá lugar à formação de radicais. Estes radicais extraem os átomos de hidrogênio das cadeias causando o aumento da cisão das cadeias o que leva a uma diminuição do peso molecular. O mecanismo de ramificação das cadeias surge quando os macroradicaís são adicionados, formado na etapa final moléculas com ligações cruzadas (RIDEAL, PADGET, 1976; HOLMSTRÖM, SÖRVIK, 1978; PINHEIRO, CHINELATTO, CANEVAROLO, 2004, 2006).

2.6.4 Influência da umidade na degradação dos polímeros

Em alguns polímeros a hidrólise pode levar a cisão das cadeias poliméricas. Em contato com água ou umidade do ambiente alguns polímeros se incham devido que acontece, um processo de absorção, o que origina tensões residuais quando a água se distribui de forma não uniforme. Da mesma forma que durante a exposição inicial à umidade, quando o material é removido da umidade, rapidamente acontece um processo inverso (WHITE; TURNBULL, 1994).

Pegram e Andrady (1989) pesquisaram o comportamento de vários polímeros em ambiente marinho úmido e seco, eles envelheceram alguns tipos de termoplásticos e elastômero entre eles o PEBD (polietileno de baixa densidade), durante um ano, uns flutuando na água do mar e outros fora do mar ao ar. Para monitorar a degradação eles mediram as propriedades a tração do material segundo a ASTM D 638. Especificamente para o PEBD foi medido o limite de resistência do material e a deformação à fratura. Como resultado dos ensaios obtiveram que a taxa de degradação foi menor para as amostras que ficaram flutuando no mar que para as que foram expostas fora da água, eles atribuíram como causa principal disto ao efeito de esfriamento da água do mar, outra causa poderia ter sido o recobrimento biológico das superfícies das amostras que flutuavam no mar o que diminuiu a incidência da luz solar sobre o material.

2.7. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS POLÍMEROS RECICLADOS

Para avaliar, caracterizar e comparar os dois materiais reciclados que estão sendo estudados, é preciso realizar alguns estudos e ensaios, analisar seu comportamento térmico e mecânico nos diferentes ambientes, isto é, examinar o polímero desde seu formato inicial (reciclado e sem simulações) até o final do experimento quando já estará afetado pelos agentes externos e tenha sofrido ou iniciado um processo de degradação.

Há uma variedade de ensaios que podem ser feitos para encontrar essas características e assim, estudar e entender o comportamento dos materiais:

As **inspeções visuais** são normalmente feitas antes e depois que o material foi submetido a esforços ambientais, elétricos, mecânicos, umidade, exposição ao calor, exposição UV, carga mecânica, impacto de chuva e granizo e exposição ao ar livre (LISEVSKI, 2012).

Corpos de prova com dimensões específicas de ensaios de tração foram submetidos à inspeção visual. A inspeção visual será acompanhada pela **pré-inspeção**, onde serão observados defeitos na estrutura, fratura, ruptura, contração, deformidade, superfícies grudentas, bolhas de ar ou materiais encapsulados, presença de materiais estranhos, corrosão, descolorimento, raspado ou enrugado (IEC, 2002). Já na **pós-inspeção** será observado o que ocorreu com o material após os testes de degradação.

A influência do aspecto do material reciclado foi investigada por Bom (2008), que estudou a possibilidade de reciclar os resíduos de espuma rígida de poliuretano. Neste trabalho o autor encontrou que o aumento de viscosidade das misturas refletiu diretamente nos parâmetros do processo de injeção, quanto maior a concentração maior foi a viscosidade e maior foi a pressão de injeção para obter corpos de prova e peças técnicas aprovadas sem defeitos e por meio de inspeções visuais. Foram injetados lotes de peças técnicas com 10, 22 e 30% de PU (Poliuretano). As peças apresentaram boa aparência e não apresentaram dificuldades para o preenchimento das cavidades do molde.

A inspeção visual também foi abordada por Lopes et. al. (2006) que discutiram as possibilidades, limites e desafios da reciclagem de PET – Poli (tereftalato de Etileno), destacando que a coleta, o processo combinado de

inspeção visual, seleção e triagem, o reprocessamento e a redistribuição são aspectos logísticos que devem ser levados em consideração na reciclagem de polímeros.

Para o uso adequado de polímeros novos e reciclados é muito importante conhecer as propriedades desses materiais, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade, pureza, transição vítrea e a história térmica. Através do conhecimento de tais propriedades será possível utilizar/reutilizar os polímeros. Para alcançar o entendimento de tais propriedades é necessário o uso de muitas técnicas, inclusive das técnicas termoanalíticas (BANNACH, 2011).

A **análise térmica** é definida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física é medida enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. As técnicas termoanalíticas comumente usadas são termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Mas no presente trabalho não foi empregada a análise térmica diferencial (DTA). **A termogravimetria (TG)** é a técnica termoanalítica na qual as alterações na massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo. A **análise termogravimétrica (TGA)** e a sua derivada (DTG) fornecem informações sobre a natureza e a extensão da degradação do material.

A **calorimetria exploratória diferencial (DSC)** é aquela que acompanha as mudanças do calor na amostra, durante o aquecimento ou resfriamento, em relação a um material de referência inerte (BANNACH, 2011).

As técnicas mencionadas anteriormente permitem obter informações a respeito da variação de massa, estabilidade térmica, grau de hidratação, pureza, temperaturas de sublimação/ fusão/ ebulição, calor específico, diagramas de fase, cinética de reação, investigações catalíticas, transição vítrea, etc. (IONASHIRO, 2005).

Uma outra temperatura importante para os polímeros é a temperatura de processamento. Esta é a temperatura na qual o plástico torna-se adequado para moldagem e é determinada experimentalmente. A temperatura de processamento depende do tipo de plástico e do tipo de processamento (equipamento e condições) (ASM HANDBOOK, 1988).

Oromiehie e Mamizadeh (2004) examinaram três técnicas diferentes de extrusão para ver seu efeito nas propriedades das resinas do PET, pré-formas e garrafas. Os resultados mostram que o PET reciclado é mais sensível à degradação térmica e hidrolítica do que o PET virgem. O estudo de cristalização por DSC indicou que o PET reciclado é tão bom como qualquer grau de engenharia, se não melhor, para algumas aplicações, em virtude da facilidade de cristalização e de processamento.

O **comportamento mecânico** dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos à tensão ou deformação. Para os polímeros, a tensão e a deformação não são relacionadas através de simples constantes de proporcionalidade, como o módulo de elasticidade. As respostas dos polímeros às solicitações mecânicas são acentuadamente dependentes de fatores estruturais e de variáveis externas (PESSAN, 2002). Para materiais de baixa massa molecular, o comportamento mecânico é descrito em termos de dois tipos de material ideal: o sólido elástico e o líquido viscoso. O sólido elástico retorna a sua forma inicial depois de removido o esforço, e a deformação do líquido viscoso é irreversível na ausência de forças externas (PESSAN, 2002; NIELSEN, 1994).

Os polímeros se caracterizam por apresentar um comportamento intermediário entre o sólido elástico e o líquido viscoso, dependendo da temperatura e da escala de tempo do experimento. Esta característica é denominada viscoelasticidade (PESSAN, 2002; NIELSEN, 1994).

Presentes em todas as peças injetadas, as tensões introduzidas pela moldagem variam de acordo com o comprimento e o diâmetro dos canais de alimentação, uma vez que essas dimensões afetam diretamente o grau de cisalhamento a que o material está exposto antes de ser injetado e as condições do fundido a medida que ele flui pela cavidade do molde. Em geral, canais de alimentação com diâmetros relativamente pequenos são usados para conservar a temperatura do material para que ele flua nas seções finas e delicadas de uma peça. Também proporcionam quedas menores de pressão. Contudo canais de alimentação mais longos facilitam a ocorrência de um cisalhamento intensificado no material (CLEVELAND, S.R., LATCHAW, J.P., 2005)

Uma das normas mais utilizadas para determinação das propriedades mecânicas de plásticos de engenharia é o ensaio ASTM que determina as curvas de tensão-deformação que é, geralmente, realizado em taxa constante de aplicação da carga. Preferencialmente, a amostra é confeccionada através de moldagem por injeção. A curva tensão-deformação generalizada, mostrada na Figura 2.7, serve para definir os termos usados na indústria do plástico em conjunto com os resultados retiradas dos ensaios: Tensão de tração: carga de tração aplicada por unidade de seção de área transversal original em um dado momento; Deformação: a razão entre o alongamento e o comprimento original da amostra; Porcentagem de alongamento: aumento do comprimento da amostra, expresso em porcentagem; Limite de escoamento: primeiro ponto sobre a curva onde um aumento de deformação ocorre sem um aumento na tensão; Limite de proporcionalidade: a maior tensão na qual o material é capaz de suportar a carga aplicada sem qualquer desvio da proporcionalidade entre tensão e deformação; Módulo de elasticidade: razão entre tensão e deformação abaixo do limite de proporcionalidade; Resistência última (tração): máxima tensão que um material suporta sob uma determinada carga de compressão, tração ou cisalhamento; Módulo secante: a razão entre a tensão e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão-deformação (MACHADO, 2002).

A máquina de ensaios de tração alonga o corpo de prova a uma taxa constante, e também mede contínua e simultaneamente a carga e os alongamentos resultantes. Tipicamente, um ensaio de tensão-deformação leva vários minutos para ser executado e é destrutivo, isto é, até a ruptura do corpo de prova.

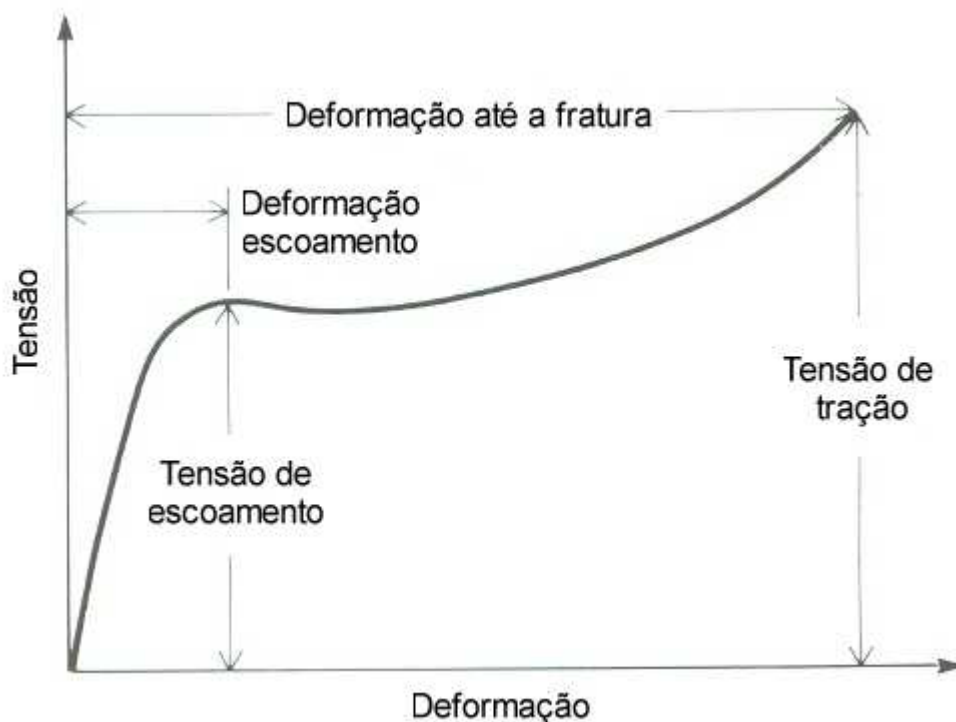


Figura 2.7. Curva tensão-deformação generalizada para polímeros (MACHADO, 2002).

O **microscópio eletrônico de varredura (MEV)** revela imagens topográficas da superfície com grande riqueza de detalhes (TABOGA, 2001). Este aparelho forma uma imagem tridimensional da superfície de amostras não seccionadas e a imagem é visualizada em um monitor acoplado ao microscópio, nesse caso, os elétrons “varrem” apenas a superfície externa do material biológico (MELO, 2002). Então, esse microscópio permite somente uma observação da superfície da amostra. A imagem é formada a partir de elétrons secundários que partem da amostra quando a mesma é atingida pelo feixe de elétrons. Os elétrons secundários são captados e, após passagem por um amplificador, são transformados em imagem visível em um monitor. As fotografias são obtidas indiretamente, a partir da imagem gerada no monitor. O limite de resolução nesse microscópio é de 0,02 μm sendo menor do que o de transmissão (MELO, 2002).

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que é utilizada para se obter um espectro de infravermelho de absorção, emissão ou fotocondutividade Raman de um sólido, líquido ou gás. Um espectrómetro FTIR simultaneamente recolhe dados

espectrais em uma ampla gama espectral. Isto confere uma vantagem significativa sobre um espectrómetro de dispersão que mede a intensidade ao longo de uma faixa estreita de comprimentos de onda de cada vez, FTIR fez espectrômetros de infravermelho dispersivos todos, mas obsoleto (exceto às vezes no infravermelho próximo), a abertura de novas aplicações de espectroscopia de infravermelho. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utiliza a radiação infravermelha para gravar os movimentos de moléculas através de programas baseados em computador (RODRIGUES, 2003).

O termo Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier origina do facto de uma transformada de Fourier (um processo matemático) é necessária para converter os dados em bruto para o espectro real (DUTRA, 1995).

Os materiais reciclados PET e PP foram analisados e avaliados por todas as técnicas aqui discutidas com a finalidade de cumprir com os objetivos do presente trabalho. Depois de avaliadas as propriedades, como caso de estudo e exemplo para aplicação, o melhor polímero foi aplicado para a substituição de molduras utilizadas em painéis solares.

2.8 O PAINEL SOLAR FOTOVOLTAICO – APLICAÇÃO DE POLÍMEROS RECICLADOS EM SUA MOLDURA

Um dos sistemas de aproveitamento da energia é por meio do sistema com o painel solar fotovoltaico. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental do processo de conversão. O painel solar é o conjunto de células fotovoltaicas interligadas e dispostas em uma estrutura de sustentação que utiliza materiais comuns (ALDABO, 2012).

Os principais elementos de um painel solar fotovoltaico são representados na Figura 2.8 (YINGLI SOLAR, 2014). A moldura, que fornece rigidez estrutural ao painel, protegendo-o de agentes externos e é usado para facilitar a instalação. O material que compõe a moldura é confeccionado em alumínio anodizado que previne a corrosão em ambientes úmidos. Além disso, é altamente durável e pode suportar cargas estáticas de até 5400 Pa.

O vidro protege o lado superior do painel, permitindo uma quantidade ideal de luz solar para atingir as células. Feito de vidro baixo-ferro com um revestimento anti-reflexivo de dióxido de silício, assim os painéis podem pegar a luz mais eficazmente e minimizar a sujeira. O vidro serve com a primeira linha de defesa contra a chuva, granizo, vento e neve, por isto deve ser grosso o suficiente para proporcionar resistência mecânica e rigidez. Os maiores painéis solares, projetados para aplicações a escala tem até 4,0 milímetros de espessura de vidro para garantir resistência e evitar microfissuras (YINGLI SOLAR, 2014).

Duas camadas de EVA (etileno-acetato de vinil) é um adesivo que liga todos os elementos do painel em conjunto, e impede que a água, areia, e outros elementos alcancem as células. Se o EVA é mal utilizado, amarelecimento e delaminação pode ocorrer. A baixa resistência térmica do EVA lhe permite dissipar rapidamente o calor das células solares, o que melhora o desempenho em ambientes quentes e evita o superaquecimento (YINGLI SOLAR, 2014).

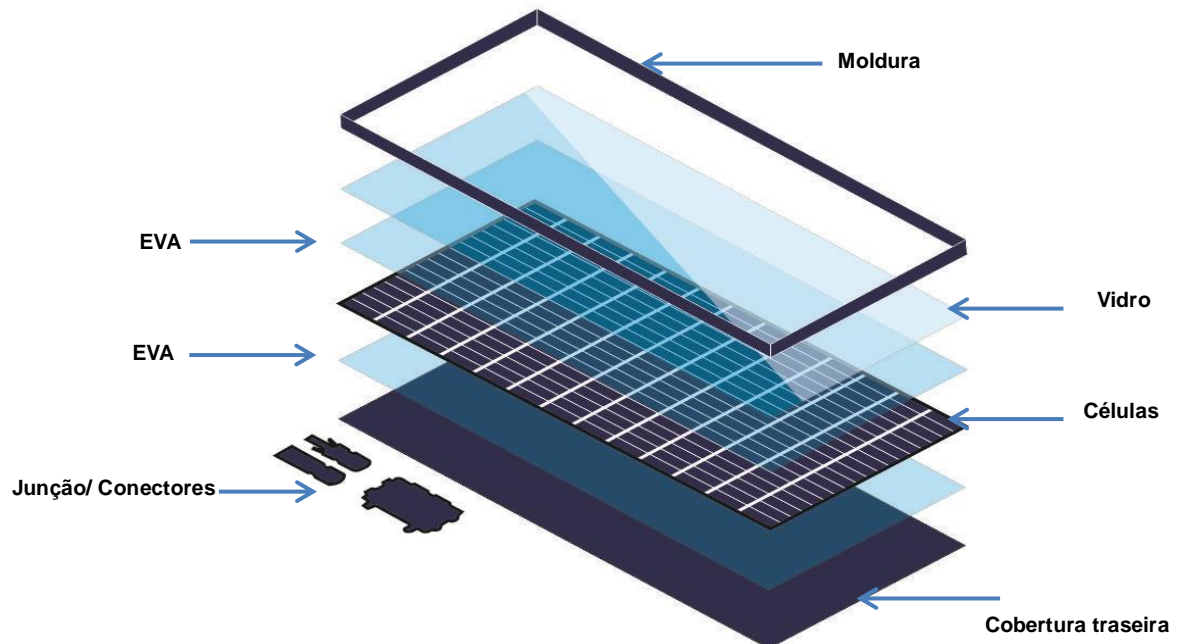


Figura 2.8 Elementos principais de um painel solar fotovoltaico.

Já as células solares são o motor do painel solar, onde a luz solar é convertida em eletricidade. Para aumentar a produção de energia, algumas

células são revestidas com anti-reflexivo (AR) para prender mais luz. Cada célula solar deve ser eletricamente testada e cuidadosamente inspecionada para garantir a qualidade e consistência do painel (YINGLI SOLAR, 2014).

A parte de trás do módulo está protegida por uma camada inferior eletricamente neutra, chamada folha ou cobertura traseira. Estas coberturas são baseadas em fluoro polímero que é fisicamente durável e resistente às intempéries, à luz, umidade, calor, UV, e produtos químicos; porque este tipo de cobertura deve proteger é isolar do meio ambiente o circuito elétrico dos painéis. A sua superfície ultra-branca melhora o desempenho porque reflete a luz solar de volta para as células solares, aumentando a produção de energia. A caixa de junção transfere a eletricidade produzida pelas células do maior painel solar por meio de cabos e conectores. Devem ser produzidas à prova de falhas e muito resistentes ao mal tempo. Os conectores devem oferecer uma transferência eficiente de energia e uma baixa resistência elétrica para minimizar a perda de energia (YINGLI SOLAR, 2014).

A moldura feita de alumínio será a parte do painel que será substituída por o material reciclado que demonstre ser mais resistente às intempéries, simulando assim a aplicação em uma parte do painel solar.

2.9 SUBSTITUIÇÃO DE ALUMÍNIO DAS MOLDURAS EM PAINÉIS SOLARES POR POLÍMEROS

O designer de um produto tem de considerar uma lista de especificações (por exemplo, mecânica, química, óptica, etc.), a fim de selecionar o melhor material que se adapte à sua função e aplicação proposta. Atualmente o designer tem mais de 160 mil materiais disponíveis para a tarefa, a partir de metais e cerâmicas de polímeros. Os polímeros apresentam uma combinação de propriedades muito atrativas, tais como a baixo peso, resistência à corrosão, versatilidade e facilidade de processamento (ASHBY, 2011).

Nesse domínio, vários estudos de ciclo de vida têm mostrado o benefício da utilização de plásticos como alternativas para substituir outros materiais. Alguns destes estudos concluem também que uma avaliação de impacto ambiental além da integridade estrutural do material, deve ser realizada durante a fase de concepção do produto para permitir uma adequada seleção

dos materiais constitutivos e respectivos processos de fabricação (ROES, 2007).

As restrições ambientais são muitas vezes adicionadas à lista de requisitos aos que o produto deve obedecer. Há, no entanto, uma estrutura maior para este problema. De fato, a produção de resíduos tem aumentado em todo o mundo nas últimas décadas, tornando o gerenciamento de resíduos, na sua maioria de origem plástico, um desafio para todos os países (CASTRO, 2014).

Uma característica peculiar do Brasil é a presença de uma classe de trabalhadores de baixa renda que usufruem da atividade de coleta de resíduos recicláveis e acaba por inserir o país entre os maiores recicladores mundiais. Essa parcela da população, de acordo com levantamento do Cempre (Compromisso Empresarial para a Reciclagem), atualmente representa cerca de 200 mil trabalhadores clandestinos (BORGES, 1999). Além disso, a maior parte do suprimento de resíduos do setor produtivo é proveniente da atividade de catadores. Dessa forma, a legalização, o incentivo e profissionalização dos catadores pela formação de cooperativas, além de inserir essa parcela da população dentro da sociedade economicamente ativa, pode contribuir como uma forma de viabilização da coleta seletiva em âmbito nacional (GIMENEZ, 2002).

Por outro lado, a necessidade de desenvolver fontes renováveis de baixo custo leva a simular novas abordagens para a produção de dispositivos fotovoltaicos eficientes e de baixo custo (CHAMBERLAIN, 1983). Embora semicondutores inorgânicos (silício, silício amorfo, arsenieto de gálio e sulfeto de sais) tem sido o foco primário, a fotosensibilidade e os efeitos fotovoltaicos em dispositivos feitos com materiais orgânicos, também têm sido explorados, incluindo polímeros conjugados (1), moléculas orgânicas (2), cristais líquidos empilhados (3), e semicondutores orgânicos de automontagem (4). Por causa das vantagens que seriam encontradas com células fotovoltaicas em base de polímero (tais como a fabricação de baixo custo de grandes tamanhos e em formas desejadas), as células solares eficientes de "plástico" teria um grande impacto (YU, 1995).

A tecnologia mais empregada atualmente é aquela dos painéis solares feitos de células de silício cristalino, que tem a caixa ou elemento estrutural do sistema fabricado com uma grande variedade de materiais, como metais, fibra de vidro, alguns compósitos de polímero – cimento, fibra – cimento, perfis especiais construídos pela indústria e geralmente de alumínio extrudado (SIMOES, 2013). A preferência deve ser dada a aqueles materiais de baixa condutividade térmica já que isto auxilia a reduzir as respectivas perdas e evitar trocas de calor. Apesar de o alumínio ser um bom condutor de calor, ele tem sido usado com frequência em forma de perfil para compor a caixa do coletor (MOURA, 1998). Estes materiais além de ter baixa condutibilidade térmica (K), devem apresentar baixo custo de aquisição, ser resistente à temperatura de trabalho, possuir boa resistência mecânica e ser resistente a ação das intempéries.

É comum que as molduras dos painéis solares fotovoltaicos sejam feitas de um alumínio com uma superfície tratada para ser anticorrosiva e assim, aguentar a árdua exposição climática; no entanto alumínio tem uma energia incorporada significativa no seu ciclo de vida, por conseguinte, para um sistema de moldação poderiam se usar materiais de baixo custo e de uma energia incorporada inferior como o plástico, mas é desejável que ainda possam suportar uma vida útil longa. Os plásticos podem também proporcionar melhor isolamento térmico do que o alumínio em condições externas e internas em um edifício, quando utilizado na elaboração de molduras do vidro, o alumínio é um bom condutor de energia térmica ao contrário de plásticos que são condutores térmicos pobres (ERLING, 2006).

A moldura de alumínio representa uma fração significativa de energia incorporada do painel, mas não é necessário em alguns sistemas de montagem do painel. A determinação do teor de energia do alumínio é difícil, uma vez que depende da fração que é reciclado. Determinação do teor de CO₂, também é difícil. O alumínio é muitas vezes feito utilizando hidroeletricidade, que tem um impacto pequeno de efeito estufa (metano e negligenciando as emissões de dióxido de carbono a partir de reservatórios de hidrelétricas, o que poderia, de fato, ser significativo, mesmo em comparação com um carvão).

O alumínio, além de ter alta condutibilidade térmica, densidade maior quando comparado aos polímeros, tem altos custos aquisitivos e alguns problemas de corrosão quando submetido a ambientes marinhos (FOLEY, 1981). O alumínio, símbolo químico Al, número atômico 13, massa atômica 26,98 g/mol é um metal branco, brilhante, com uma temperatura de fusão de 660°C e densidade 2,71 g/cm³.

A recuperação do alumínio, do seu minério, faz-se através dum processo eletroquímico em que a alumina é dissolvida num eletrólito de fusão e em seguida é estabelecido um circuito eléctrico em que a corrente ao passar pelo eletrólito, promove a deposição do alumínio metálico no cátodo (PEREIRA, 2010).

Pode pensar-se numa substituição deste material com um polímero de fácil e baixo custo de aquisição e processamento, boa estabilidade térmica e resistente à corrosão dos ambientes mais agressivos. Também numa diminuição no peso do painel devido à baixa densidade dos polímeros respeito ao alumínio e evidentemente sua condutividade térmica que é muito menor. Há no mercado da reciclagem, pelo menos dos polímeros que possuem estas características são PET e PP.

A Tabela 2.2 mostra as características dos polímeros PET e PP comparados com o alumínio, para o uso específico nos painéis solares (CALLISTER, 1995). Pode observar-se a diferença entre densidades, sendo evidentemente menor que a densidade do alumínio, esta diferença sugere uma possível diminuição no peso do painel solar e, no caso de que a moldura precise ter espessura maior para não perder a rigidez.

Tabela 2.2 Propriedades físicas, mecânicas e térmicas de o alumínio e os polímeros PP e PET.

<i>Material</i>	<i>Estado</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Condutividad e térmica (W/mK)</i>	<i>Resistencia à tração (Mpa)</i>
Al - (Alumínio)	Cristalino	2,71	231	260
PP	50 - 60% de cristalinidade	0,90 - 0,91	0,12	30
PET	0 - 30% de cristalinidade	1,29 - 1,40	0,14	172

Kiperstock (2000), estudou as substituições de materiais metálicos por plásticos virgens ou reciclados, destacando a redução no peso dos elementos fabricados e no produto final; por exemplo; com o objetivo de facilitar a reciclagem, as montadoras de automóveis estão investindo em pesquisas para reduzir o número de diferentes resinas usadas nos veículos. A meta final é que todas as estruturas possam ser feitas de um só tipo de plástico. O polipropileno (PP) está despontando como um possível candidato já que este pode ser reciclado por processos comerciais e apresenta uma grande versatilidade em várias aplicações automobilísticas. Um dos esforços mais significativos vem sendo realizado pela Nissan que já recicla 100% do aço, alumínio e outras sucatas de metal e quase a totalidade dos resíduos plásticos gerados durante a produção (MEDINA, 1994). A autora observa ainda que as inovações em materiais podem superar substancialmente as projeções realizadas anteriormente sobre substituição de materiais.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento químico, térmico, mecânico e morfológico do PP e PET reciclados submetidos às intempéries e suas possíveis aplicações.

3.2 Objetivos específicos

- Efetuar pesquisa bibliográfica;
- Preparação dos polímeros lavagem, secagem e corte;
- Injeção dos corpos de provas e simulações de 60 e 90 dias (imersão em ambiente salino (marinho) intempéries e radiação UV;
- Caracterização dos polímeros: químico (FTIR); térmico (TGA e DSC); mecânico (tração e flexão); morfológico (MEV).

4. Parte Experimental

A metodologia foi utilizada com o objetivo de obter as informações e dados necessários sobre a influência das intempéries sobre as propriedades mecânicas e térmicas do PP e PET reciclados com o intuito de propor a substituição do alumínio das molduras dos painéis solares fotovoltaicos. O fluxograma na Figura 4.1 (para o Grupo 1 de Corpos de Prova) e a Figura 4.2 (para o Grupo 2 de Corpos de Prova) descrevem um esquema geral dos testes, simulações de intempéries e análises, para melhor compreensão de todas as etapas a serem estudadas e discutidas posteriormente. A seguir, cada procedimento estará descrito detalhadamente.

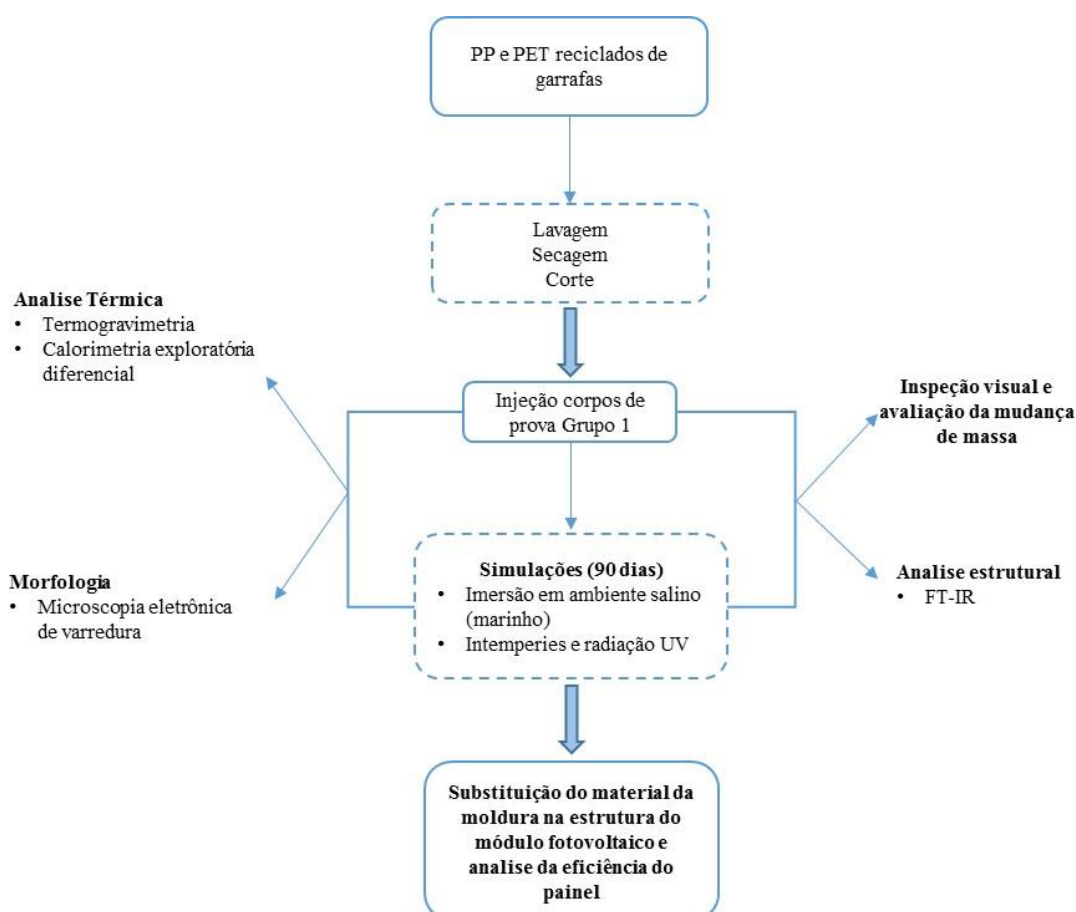


Figura 4.1. Diagrama da metodologia empregada para o Grupo 1 de corpos de prova, enunciando os testes e análise realizados.

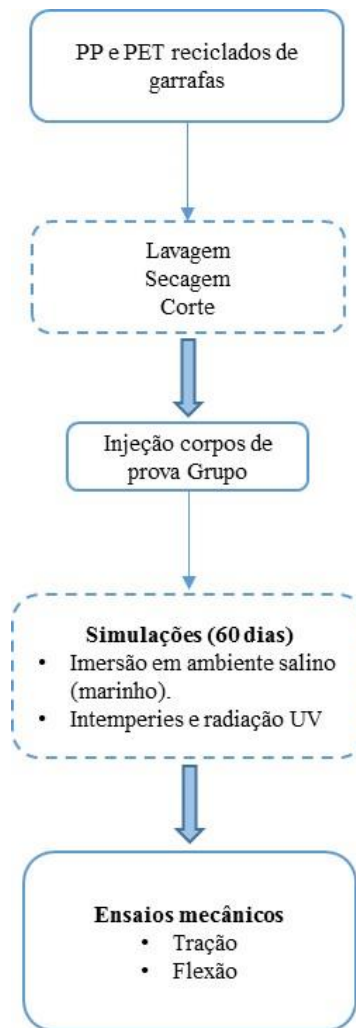


Figura 4.2. Diagrama da metodologia empregada para o Grupo 2 de corpos de prova, enunciando os testes e análise realizada.

4.1. DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Para o Grupo 1, como matéria-prima para o PET, foram coletadas garrafas de refrigerante já utilizadas. Estas foram lavadas com água para a remoção de quaisquer resíduos. Foram secas com papel absorvente e cortadas em pequenas partes com aproximadamente 5 x 5 mm.

Como matéria-prima para o PP foram coletadas garrafas de produtos de limpeza já utilizadas. Estas foram lavadas com água para a remoção de quaisquer resíduos. Foram secas com papel absorvente e cortadas em pequenas partes com aproximadamente 5 x 5 mm.

Para o grupo 2, foi usada a mesma metodologia de descrição dos materiais que para o Grupo 1, com a diferença que a coleta do Grupo 1 foi no

Brasil e a coleta do Grupo 2, no Chile. É importante diferenciar e ressaltar que os corpos de prova são feitos de fontes diferentes de material reciclado.

Estes materiais foram então destinados à moldagem por injeção, obtendo os corpos-de-prova específicos para os ensaios mecânicos (tração e flexão).

4.2. OBTENÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE POLÍMERO RECICLADO

Antes da injeção, o PP e PET provenientes das embalagens foram secos em estufa a 100°C durante 120 minutos. Dois grupos de corpos de prova foram feitos e usados para diferentes tempos de exposição a intempéries e vários tipos de ensaios:

Os corpos de prova de ensaio de tração para o PP foram injetados em uma Injetora Battenfeld Plus 350 com um perfil de temperatura de 220 -240°C e o molde a 150°C, segundo a norma ASTM D4101-55b; na forma de gravata Tipo I conforme a norma ASTM D638-03.

Os corpos de prova de ensaio de tração para o PET foram injetados em uma Injetora Battenfeld Plus 350 com um perfil de temperatura de 260 -280°C e o molde a 150°C, na forma de gravata Tipo I conforme a norma ASTM D638-03.

A injetora usada para elaborar este primeiro grupo de corpos de prova está localizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Na Tabela 4.1 são ilustrados mais claramente estes procedimentos.

Tabela 4.1. Condições de injeção do primeiro grupo de corpos de prova

<i>Material</i>	<i>Corpos de Prova</i>	<i>Tipo de injetora</i>	<i>Perfil de Temperaturas (°C)</i>	<i>Temperatura do molde (°C)</i>	<i>Tempo de exposição a intempéries</i>	<i>Ensaio realizados</i>
PP reciclado	Tração	Battenfeld Plus 350	220 – 240	150	90 dias	Inspeção visual/TGA/DSC/F TIR/MEV
PET reciclado	Tração	Battenfeld Plus 350	260 -280	150	90 dias	Inspeção visual/TGA/DSC/F TIR/MEV

Na Tabela 4.2 é mostrado como foi obtido o segundo grupo de corpos de prova, os tempos de permanência em intempéries e análises realizadas. Os corpos de prova de ensaio de tração e flexão para o PP foram injetados em uma Injetora Arburg 420°C com um perfil de temperatura de 220 – 240°C e o molde a 150°C. Os corpos de prova de ensaio de tração e flexão para o PET foram injetados em uma Injetora Arburg 420°C com um perfil de temperatura de 260 – 280°C e o molde a 150°C. O equipamento está situado na Sala de Processos I, da UDT - Unidad de Desarrollo Tecnológico na Universidad de Concepción (Concepción, Chile).

Tabela 4.2. Condições de injeção do segundo grupo de corpos de prova

Material	Corpos de Prova	Tipo de injetora	Perfil de Temperaturas (°C)	Temperatura do molde (°C)	Tempo de exposição às intempéries	Ensaio realizados
PP reciclado	Tração/ Flexão	Arburg 420 C	220 – 240	150	60 dias	Tração/ Flexão
PET reciclado	Tração/ Flexão	Arburg 420 C	210 -230	150	60 dias	Tração/ Flexão

Na Figura 4.3 é mostrado o tipo de injetora usada para fazer o segundo grupo de corpos de prova.



Figura 4.3. Injetora Arburg 420 C, empregada para injetar o segundo grupo de corpos de prova.

4.3. TESTES DE DESEMPENHO DOS POLÍMEROS FRENTE A INTEMPÉRIES

Como explicado anteriormente, foram estabelecidos dois grupos de corpos de prova para as diferentes análises e ensaios, o primeiro grupo contém só corpos de prova para ensaio de tração e o tempo de permanência nas simulações foi de 90 dias e, o segundo grupo, corpos de prova para ensaio de tração e flexão com um tempo de permanência nas simulações de 60 dias. É importante esclarecer que sobre esses corpos de prova foram feitas todas as análises que serão descritas posteriormente. Diferentes simulações ambientais foram aplicadas ao PP e PET reciclados. As simulações foram realizadas de acordo com as normas ASTM – American Society for Testing Materials e IEC – International Electrochemical Commission com pequenas adaptações:

4.3.1. Imersão em ambientes salinos a baixa e alta temperatura

Os ensaios em ambientes salinos foram realizados de acordo com a norma ASTM E1597 – 10 e IEC 61701 com algumas adaptações. Soluções salinas 3% em massa de sal marinho foram preparadas diretamente em

béqueres de 1000 mL. Diferentes béqueres foram submetidos a diferentes temperaturas de ensaio. Em cada béquer foram imersos 3 corpos de prova PP e PET reciclados. Um béquer foi colocado em geladeira a $3^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, as amostras para esta simulação foram identificadas como PET AMF e PP AMF (Água Marinha Fria). Já outro béquer foi colocado na estufa a $45^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. No ensaio a quente, a água quente foi repostada ocasionalmente para compensar as perdas por evaporação, as amostras para esta simulação foram identificadas como PET AMQ e PP AMQ (Água Marinha Quente). Durante o ensaio as amostras foram retiradas dos sistemas salinos a cada trinta dias. As amostras foram lavadas, secas e após 10 h, pesadas em balança semi-analtítica de 0,1 mg. Seguiu-se também uma inspeção visual. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras de ambos os ensaios em intervalos de 30 ou 40 dias. Nas Figuras 4.4 e 4.5 são ilustrados os ensaios feitos para ambientes salinos a altas (AMQ) e baixas temperaturas respetivamente (AMF).



Figura 4.4 Simulações ambientes marinhos a altas temperaturas para o PET e PP reciclados.



Figura 4.5 Simulações ambientes marinhos a baixas temperaturas para o PET e PP reciclados.

4.3.2. Simulação a intempérie e radiação UV

Este método forneceu dados do comportamento do material em condições ambientais comuns da cidade de Brasília, suportando temperaturas desde 15°C até 35°C, o teste foi acompanhado da inspeção visual, mudança de massa ao final do tempo de ensaio. Três corpos de prova de cada material foram expostos às intempéries num lugar onde recebeu todo tipo de mudanças climáticas da cidade. O ensaio foi feito de acordo com a norma ASTM 1596-99 modificando alguns itens e usando só aqueles que têm a ver com as propriedades físicas e visuais do material da moldura. Esta simulação foi realizada para o Grupo 1 (90 dias) e Grupo 2 (60 dias) de Corpos de Prova.

4.3.3. Inspeção visual inicial, intermediária e final dos polímeros

Este teste foi feito de acordo com a norma ASTM E1799-12 e foi adaptado para os itens que tem a ver só com a moldura do painel fotovoltaico. Foram observadas as características físicas dos materiais ao início, durante e após de serem submetidos às diferentes simulações.

4.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO PP E PET RECICLADOS SUBMETIDOS OU NÃO ÀS SIMULAÇÕES AMBIENTAIS

4.4.1. Resistência à tração

Os corpos de prova de tração do Grupo 2 foram ensaiados em equipamento KARG Industritechnik modelo Smar Tens 005, equipado com garras pneumáticas, sob velocidade de 10 mm.min⁻¹. Situado no Laboratório de Caracterização de Materiais na UDT – Unidad de Desarrollo Tecnológico (Concepción, Chile). Três corpos de prova para cada material reciclado e submetido às diferentes simulações, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 (2003), com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3,2 mm de espessura foram testados. As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongação até máxima tensão foram determinadas.

4.4.2. Resistência à flexão

Os corpos de prova do Grupo 2 foram ensaiados em equipamento KARG Industritechnik modelo smar Tens 005, sob velocidade de 10 mm.min⁻¹. Situado no Laboratório de Caracterização de Materiais na UDT – Unidad de Desarrollo Tecnológico (Concepción, Chile). Foram realizados ensaios de flexão três pontos com a finalidade de se obter experimentalmente o módulo e a tensão de flexão para três corpos de prova de cada material reciclado e submetido às diferentes simulações, com dimensões de acordo com a norma ASTM D-790-00 (específica de polímeros e compósitos), 124,6 mm de comprimento, 3,2 mm de espessura e 11,2 mm de largura. Com espaço entre os apoios de 50 mm.

A máquina de ensaios universal empregada para os ensaios de flexão e tração dos polímeros PET e PP reciclados é mostrada na Figura 4.6.



Figura 4.6 Máquina de ensaios universal para ensaios de tração e flexão.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia das amostras do Grupo 1 de PP e PET reciclados e reciclados submetidos as diferentes intempéries. As amostras foram todas colocadas em um suporte com auxílio de fita de carbono e submetidas ao recobrimento metálico com platina com espessura de 8 nm. Logo depois, as amostras foram analisadas utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM – 7001F disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNB. Foi utilizado um detector de elétrons secundários e com aceleração de 15 a 20 kW.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO PP E PET RECICLADOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As amostras de PP e PET foram analisadas em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram feitas em

um cadinho de alumina com cerca de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30°C a 550°C sob atmosfera de He (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 5°C min⁻¹. Foram medidas a Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de fusão (T_m), Calor de fusão (ΔH_m) y Temperatura de degradação (T_p), dos polímeros do Grupo 2 de corpos de prova.

4.7. CARACTERIZACAO DO PP E PET RECICLADOS POR FTIR (ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER)

As amostras de PP e PET reciclados do Grupo 1 de corpos de prova foram analisadas num equipo FTIR modelo Spectrum Frontier da marca Perkim Elmer acoplado a um microscópio modelo Spotlight 400 com um Detector MCT Array. A análise foi feita na faixa do infravermelho de 4000 até 750 cm⁻¹, numa área de 150X150 (micrometros quadrados), com um tamanho do pixel de 6,25 micrometros, 32 varreduras por item, intervalos espectrais de 4 cm⁻¹ e uma resolução espectral de 8 cm⁻¹, a técnica de micro ATR de imagens com cristais de germânio (índice de refração 4).

4.8. SUBSTITUIÇÃO DO MATERIAL NA MOLDURA DO PAINEL SOLAR FOTOVOLTAICO

Dois painéis solares de células policristalinas foram obtidos, da marca Yingli Solar, modelo YL010P-17b 1/12, com dimensões de 350mm de comprimento, 285 mm de largura e 25 mm de espessura.

A moldura de alumínio de um dos painéis foi retirada e substituída com placas feitas do material reciclado injetado e cortado, com dimensões similares as da moldura original. Logo após, a eficiência dos dois painéis foi testada simultaneamente num dia ensolarado desde as 7 horas até as 19 horas, de duas em duas horas. Foi medida a radiação solar com um solarímetro (Solar Power Meter), modelo 1333R da marca TES e a tensão elétrica produzida, com um Multímetro Digital, modelo GE2524 da marca General Electric.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a realização dos testes que servirão como embasamento para as discussões e conclusões deste trabalho.

5.1. ACOMPANHAMENTO DOS ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À INTEMPÉRIES

O primeiro grupo de corpos de prova que foi submetido à exposição às intempéries por 90 dias foi seguido de uma inspeção visual inicial e final acompanhado de avaliação de mudança na massa e um seguimento dos eventos climáticos na cidade de Brasília. O segundo grupo de corpos de prova foi exposto às intempéries por 60 dias.

5.1.1. Avaliação da variação da massa dos corpos de prova expostos às diferentes intempéries

As variações não são relevantes para nenhum dos dois materiais. Isto significa que sob às condições de ensaios frente às intempéries com exposição ao sol, chuva e água quente ou fria salinizada não houve perda ou ganho de massa significativas, demonstrando a estabilidade com relação à perda de massa.

5.1.2. Inspeção visual dos corpos de prova expostos aos diferentes ambientes

Junto com a avaliação na mudança de massa discutida anteriormente, a inspeção visual é muito importante, porque pode fornecer informações sobre alterações físicas que estão ocorrendo no material antes e depois de um tratamento ou processo que represente algum tipo de envelhecimento, desgaste, degradação, etc.

As mudanças físicas do PP reciclado e PET reciclado antes e depois dos tratamentos feitos aos corpos de prova do Grupo 1 foram analisadas a partir de fotografias e são mostradas nas Figuras 5.1. e 5.2., respectivamente.

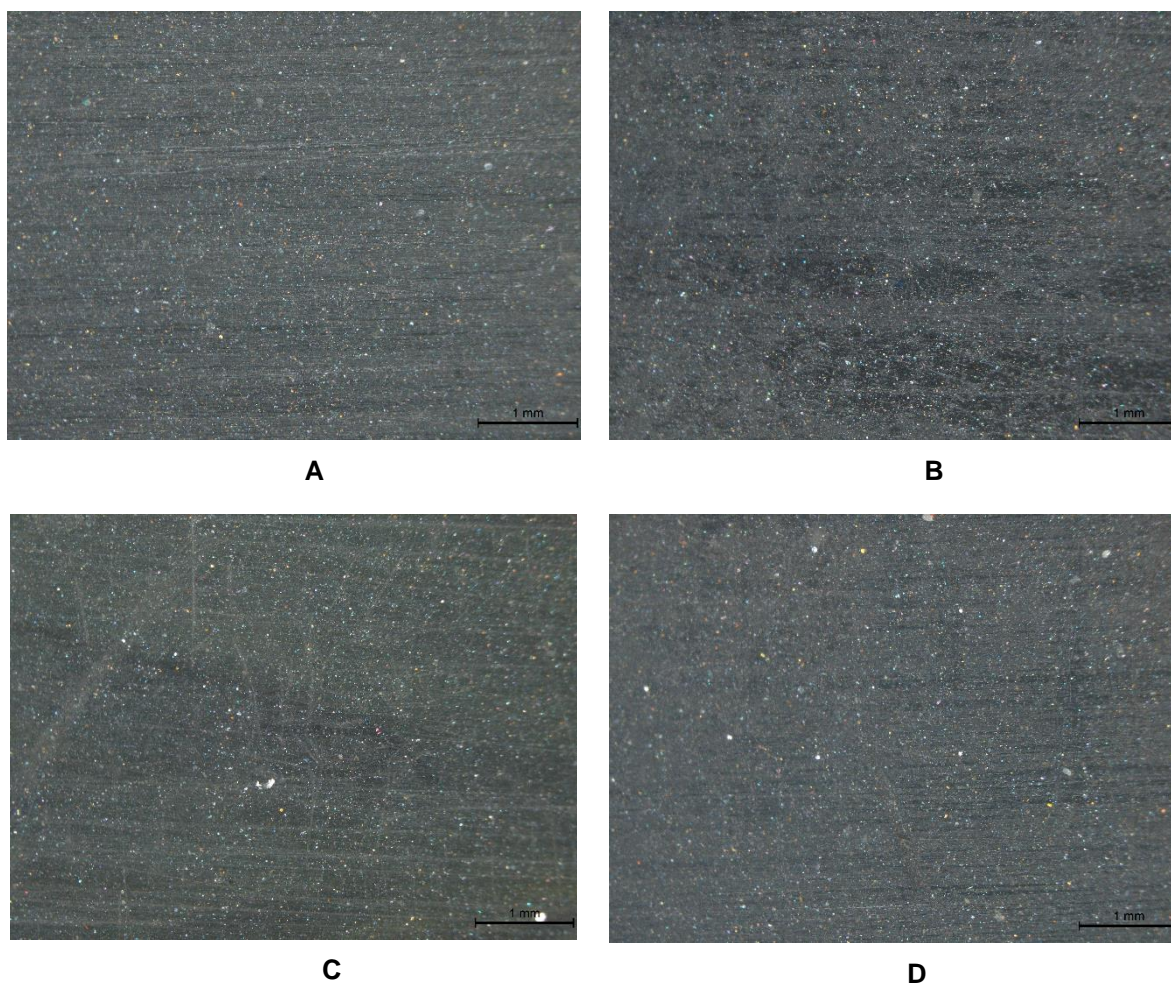


Figura 5.1. Fotografias do PP reciclado após exposição ambiental a) PP reciclado b) PP AMQ c) PP AMF d) PP MA.

O PP reciclado (Figura 5.1-a) e PET reciclado (Figura 5.2-b) após a injeção dos corpos de prova, apresentam uma superfície lisa, sem nenhum tipo de fratura, ruptura, contração ou deformidade, sem bolhas de ar ou materiais encapsulados, não há presença de materiais estranhos, nem corrosão, descoloramento ou enrugamento.

Após os ensaios as amostras de PP AMQ (Figura 5.1-b), o PP AMF (Figura 5.1-c) e o PP MA (Figura 5.1-d) não apresentaram mudanças físicas aparentes. A cor do material continuou igual, mesmo que a textura lisa da superfície e sem defeitos a grande escala. Os pequenos pontos brancos são

observados em todas as fotografias tomadas, estes pontos fazem parte da coloração do PP e não demonstram processos de degradação.

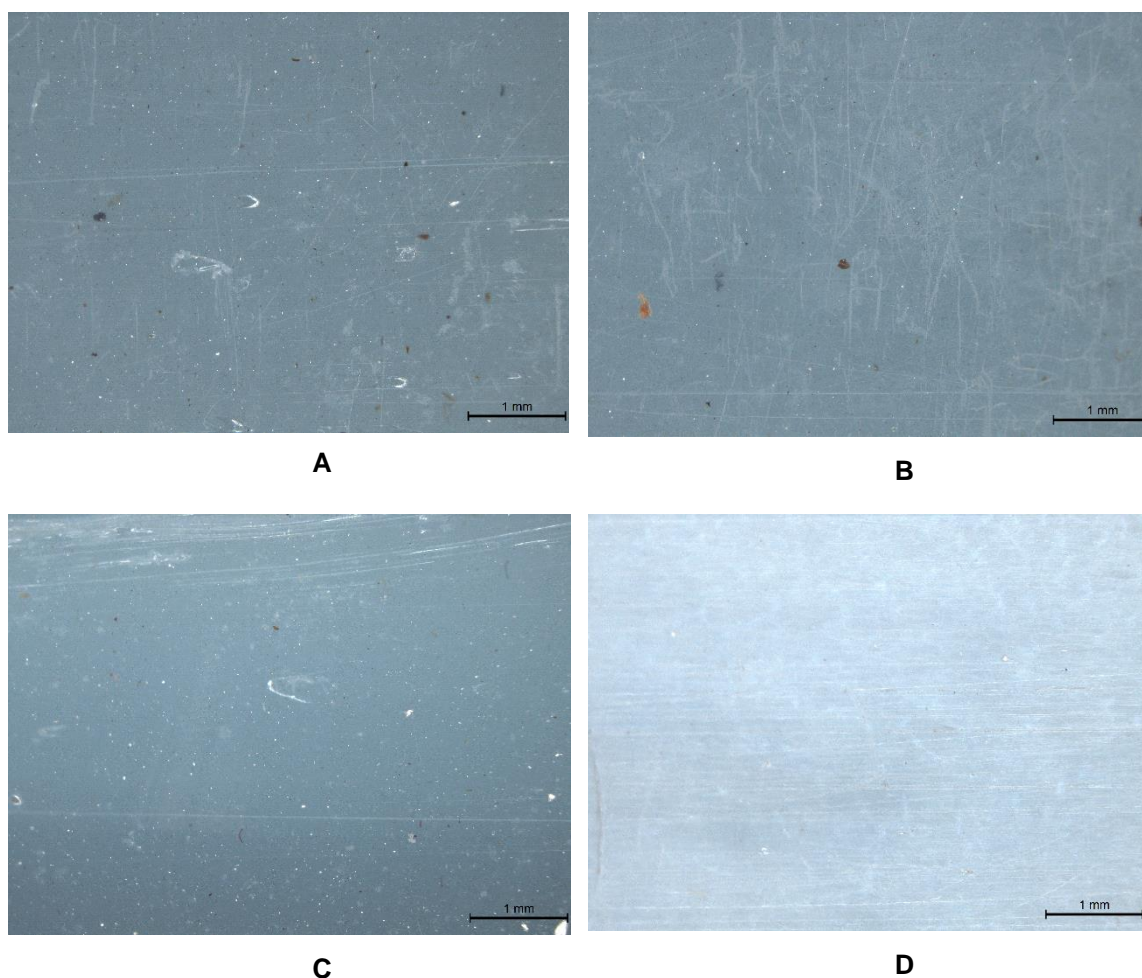


Figura 5.2. Fotografias do PET reciclado após exposição ambiental **a)** PET reciclado **b)** PET AMQ **c)** PET AMF **d)** PET MA.

No entanto, para as amostras de PET AMQ (Figura 5.2-b), o PET AMF (Figura 5.2-c) e o PET MA (Figura 5.2-d) observou-se uma alteração na coloração do polímero de cinza escuro para cinza claro, muito mais notavelmente para o PET MA que foi o corpo de prova submetido às mudanças climáticas da cidade, chuva, vento, radiação solar, sequidão, onde as alterações na cor se devem principalmente aos efeitos de degradação que produz a radiação solar.

Já para PET AMF e PET AMQ, o contato permanente com água, calor e oxigênio favoreceu sua descoloração. O PET pode ter sofrido uma degradação termooxidativa e fotooxidativa, onde há uma ruptura das cadeias poliméricas

em presença de oxigênio e radiação UV, portanto há uma diminuição nas suas propriedades e a formação de grupos cromóforos responsáveis das mudanças na cor; além disso, também existe uma degradação do material pela exposição a ambientes úmidos, onde ocorre uma hidrólise que consiste na quebra da ligação química da cadeia polimérica pela ação das moléculas de água, e ocorre mais frequentemente nas ligações C-O-C, do grupamento éster $-(CO-O-C)-$ presente na estrutura química do PET (WIEBECK; HARADA, 2005; PAOLI, 2008). A estrutura do polímero também influencia no processo, de modo que, quanto menor a cristalinidade, maior a absorção de água (MERDAS et al., 2002), o PET o PP são polímeros semicristalinos. No entanto, o PP é um polímero semicristalino.

É interessante notar que mesmo com as modificações superficiais sobre o PET, a degradação não resultou em perda ou ganho de massa significativa, entretanto as alterações de cor do PET em comparação ao PP são bastante significativas.

5.1.3. Caracterização dos polímeros por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das superfícies dos polímeros reciclados foi analisada a partir das imagens de MEV. Na Figura 5.3 – a é mostrada a superfície do polipropileno reciclado antes de ser submetido aos ensaios ambientais, esta é a morfologia típica deste material, que não é plana totalmente e pode deixar ver algumas “deformações”, no entanto, não são defeitos. No caso PP AMQ (Figura 5.3-b), PP AMF (Figura 5.3-c) e PP MA (Figura 5.3-d), são observadas algumas trincas, mas estas são ocasionadas no processo de injeção do material e não tem relação com os ensaios feitos, isto, quer dizer que com no PP reciclado não foram observadas trincas, buracos ou defeitos relevantes e não aconteceram mudanças morfológicas importantes. Finalmente, após de 90 dias de tratamento, o PP reciclado não apresentou mudança nenhuma respeito a sua morfologia.

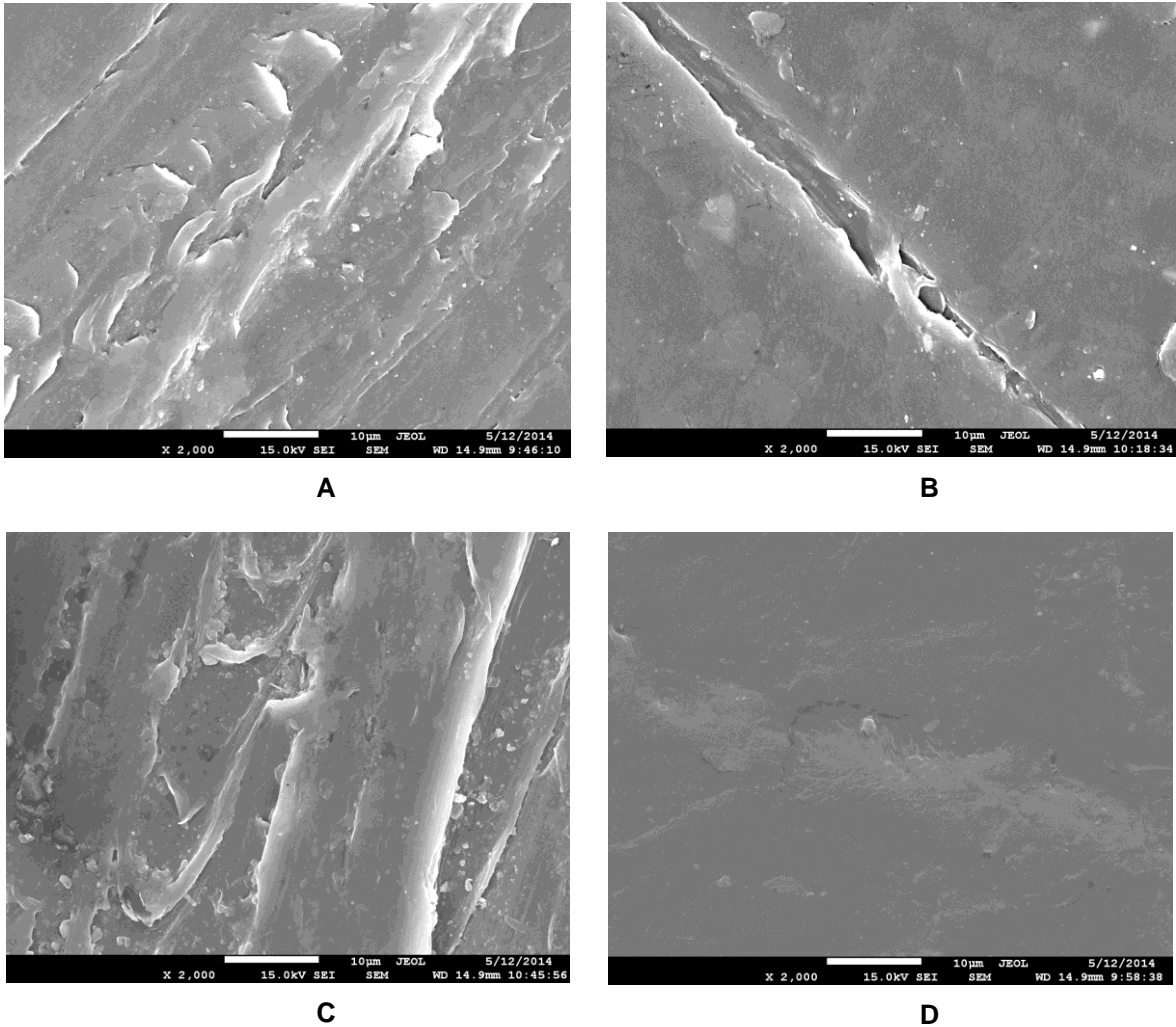


Figura 5.3. Micrografias do PP reciclado após exposição ambiental **a)** PP reciclado **b)** PP AMQ **c)** PP AMF **d)** PP MA.

Já para o PET reciclado (Figura 5.4), aconteceu o contrário. Na Figura 5.4 – a é mostrada a estrutura morfológica do PET, entalhes afundados e arredondados para o centro da amostra podem ser encontrados, estes entalhes sugerem algum tipo de defeito no molde onde foram injetados os corpos de prova e não se propagam, pode-se observar a diferença com as superfícies do PET AMQ (Figura 5.4 - b), PET AMF (Figura 5.4 – c) PET AM (Figura 5.4 – d), onde as fendas tomam outro tipo de forma e de propagação; estas trincas ou fendas sugerem fratura e são facilmente propagáveis, isto é devido aos efeitos degradantes do meio ambiente e umidade que rompem as cadeias poliméricas, permitem o passo da água e outros contaminantes e facilitam a propagação dos defeitos.

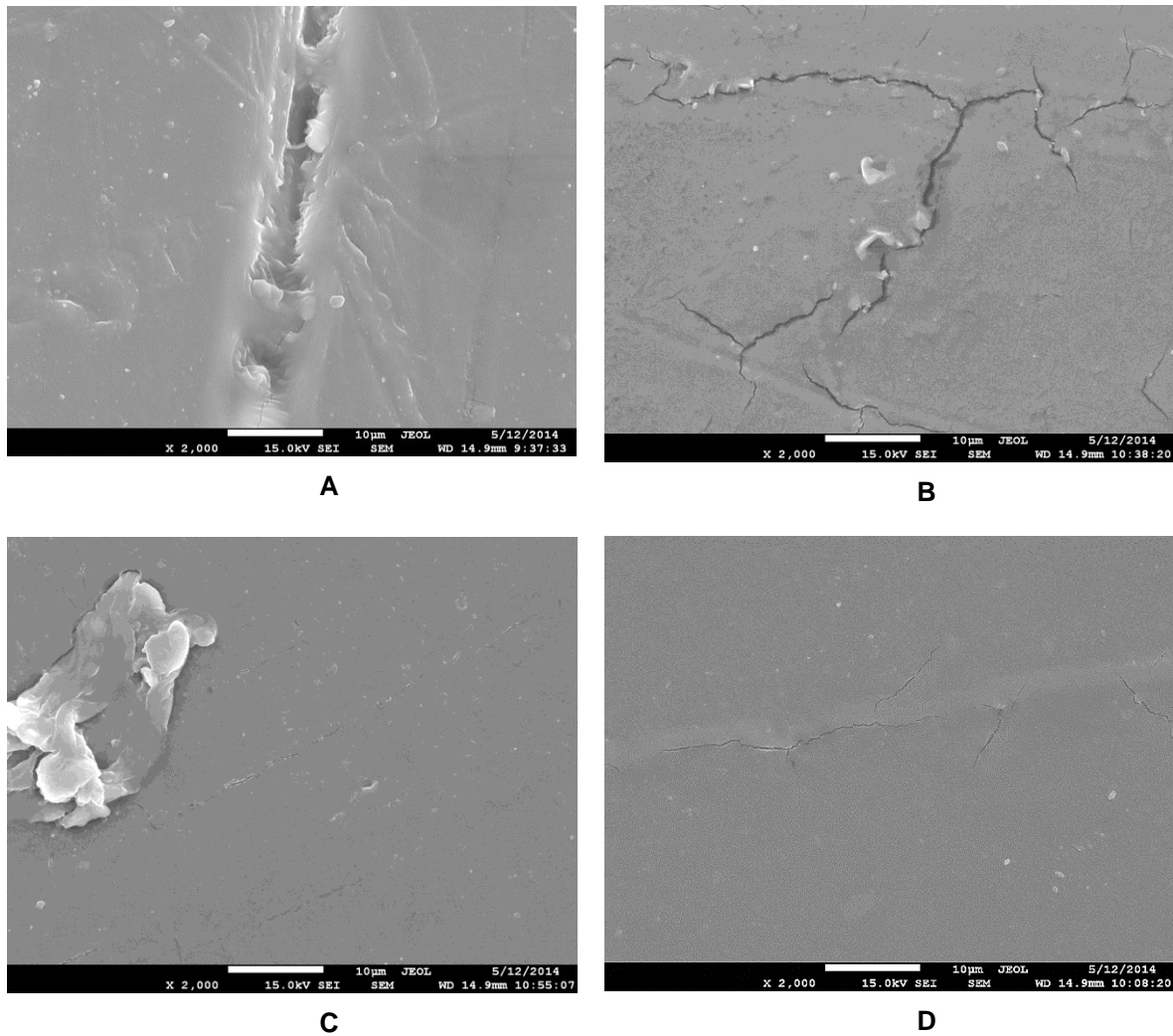


Figura 5.4. Micrografias do PET reciclado após exposição ambiental a) PET reciclado b) PET AMQ c) PET AMF d) PET MA.

A temperatura determina a velocidade do processo, sendo que mesmo em temperatura ambiente a degradação ocorre, a pesar de requerer um tempo maior (MCNEIL, 1994), isto explica o tamanho e longitude maior da trinca no PET AMQ comparado com PET MA e PET AMF.

As superfícies dos polímeros degradados são estudadas regularmente para complementar as análises feitas ao material, Lopez et. al em 1999 avaliou as diferenças morfológicas e estruturais entre áreas degradadas e não degradadas encontradas no polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) para 3 tipos de próteses de joelho, os implantes estudados incluem o material degradado após a implantação e remoção, material degradado sem implantar e material não degradado sem implantar, encontrou que as superfícies

degradadas apresentaram trincas maiores e superfícies mais rugosas que os implantes não degradados.

5.1.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos corpos de prova do Grupo 1 mediante espectroscopia FTIR, mostra claramente (Figura 5.5) que não houve uma modificação química importante do PP em cada um dos ensaios a ambientes.

As bandas mais importantes em PP foram as de 2925 cm^{-1} atribuída à vibração de tensão $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 1470 e 1250 cm^{-1} correspondentes à vibração de deformação $\text{CH}_2\text{-CH}_3$.

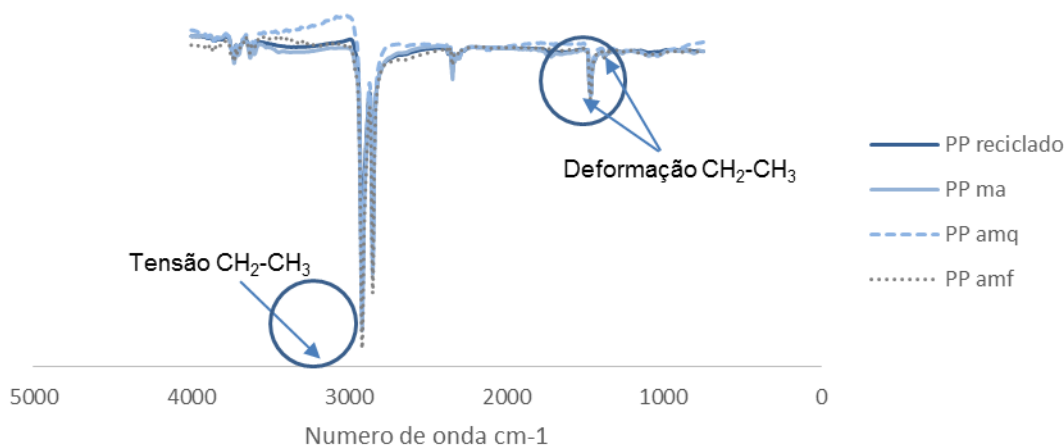


Figura 5.5. Espectros de FTIR das amostras de PP reciclado e do PP exposto aos diferentes ambientes

Como mostrado na Figura 5.5 as bandas de FTIR do PP reciclado e PP reciclado expostos aos diferentes ambientes ficam sobrepostas o que quer dizer que o PP não mudou marcadamente com os ensaios ambientais. As formas isotáticas e sindiotáticas do PP, dada sua regularidade, tendem a adquirir em estado sólido uma disposição espacial ordenada, semicristalina, que confere ao material umas características físicas e químicas excepcionais, por conseguinte, o PP tem uma alta resistência a agentes químicos e diferentes solventes (CAVALLO, 2008).

De igual modo, a análise FTIR foi feita para o PET reciclado e para o PET exposto aos diferentes ambientes (Figura 5.6) e também não houve maior

diferença nas bandas quando sobrepostas. As principais bandas de absorção no espectro de FTIR de PET foram atribuídas como se segue, as bandas de absorção de $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ são atribuíveis ao alongamento das ligações -CH- aromático e alifático, a banda em $1,720\text{ cm}^{-1}$ ao alongamento do grupo carbônio da ligação éster, as bandas de 1300 e 1100 cm^{-1} aos alongamentos do grupo metileno ligado ao O do éster, as bandas entre $1470-1350\text{ cm}^{-1}$ para os modos de vibração segmento de glicol de etileno, $1,090\text{ cm}^{-1}$ para o grupo metileno e em 1016 e 725 cm^{-1} às bandas de aromáticos. Muitas das bandas de intensidade média e fraca são atribuídas às configurações da cadeia do polímero (ARRAZOLA, 2013).

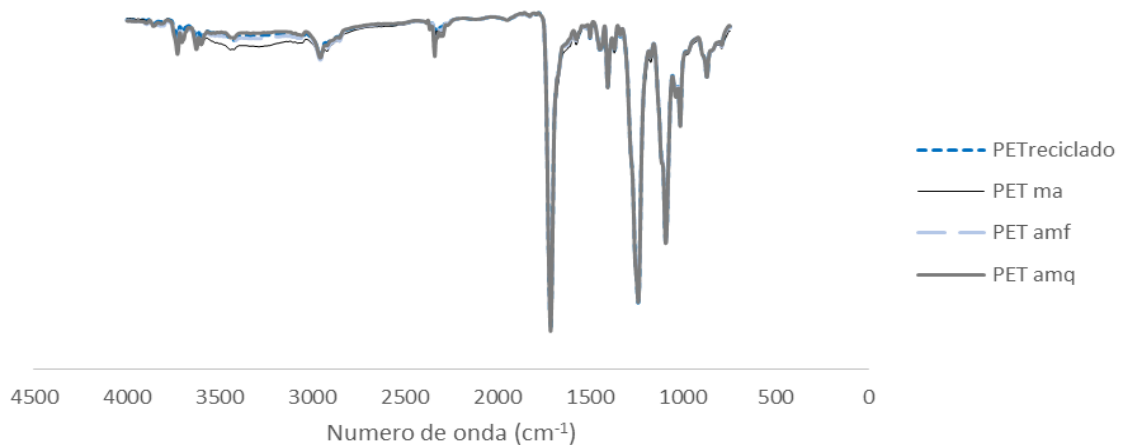


Figura 5.6. Espectros de FTIR das amostras de PET reciclado e do PET exposto aos diferentes ambientes

Contudo, na análise do PET AMQ, o microscópio adaptado ao FTIR detectou outra espécie de PET que será denominada como “resíduo” (Figura 5.7). Mais precisamente, a espécie predominante de PET é aquela representada pela cor vermelho/ rosa e, a outra espécie é representada pela cor verde/ azul. Na Figura 5.7 é possível observar as diferenças na cor e a marcação de “resíduo” que o equipamento percebe.

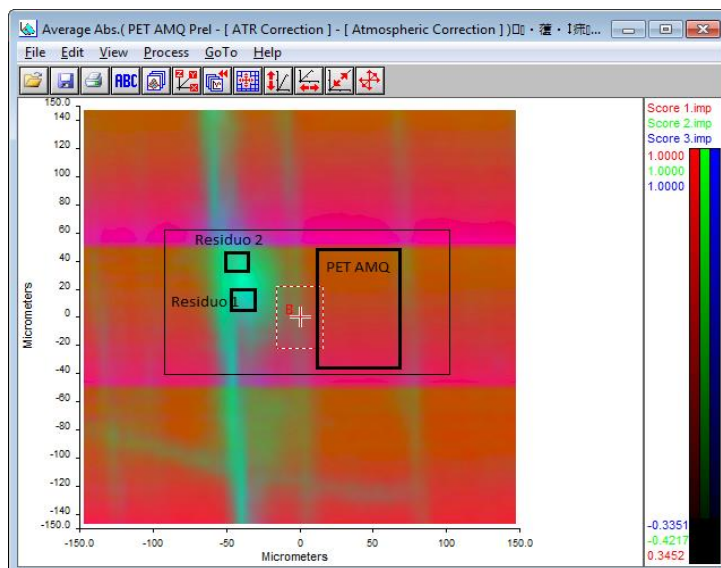


Figura 5.7. Micrografia da amostra de PET AMQ + “RESIDUO”

As bandas de absorção do PET AMQ e seu “resíduo” são apresentadas na Figura 5.8, pode-se observar que as bandas são muito similares a respeito do número de onda onde estão localizadas, mas o comprimento delas difere notavelmente, isto é, que houve uma ruptura nas ligações da cadeia polimérica do PET que foi exposto ao Ambiente Marinho Quente, as bandas entre $1720 - 725 \text{ cm}^{-1}$ diminuíram sua intensidade e a banda em 2800 cm^{-1} aumentou, isto sugere um rompimento das ligações duplas do grupo éster ($-\text{C}=\text{O} \rightarrow -\text{C}-\text{O}-$) (1720 cm^{-1}) para formar ligações $-\text{OH}$ com o H^+ proveniente da água ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) aumentando assim, a quantidade de ligações $-\text{OH}$, banda ampla que aparece em 3280 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}- + \text{H}^+ \rightarrow -\text{C}-\text{O}-\text{H}$).

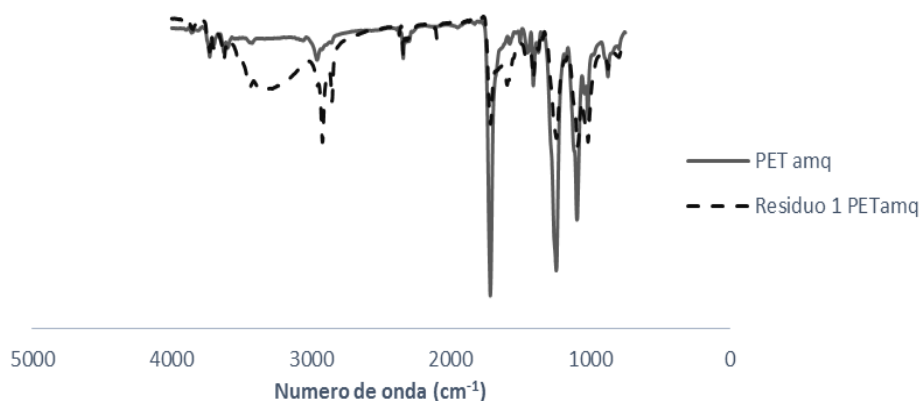


Figura 5.8. Espectros de FTIR das amostras de PET AMQ + resíduo.

Pode-se atribuir o resultado com o PET AMQ à hidrólise, facilitada pela temperatura e potencializada pelo sal da água marinha, onde foi evidente o rompimento de algumas ligações na cadeia principal do polímero, o que é corroborado com os resultados das análises anteriores. É de se esperar que haja também um detrimento nas propriedades térmicas e mecânicas deste material.

Um polímero de amido de mandioca submetido a diferentes meios de degradação foi estudado por Ruiz em 2009, mediante a análise FTIR encontrou que a semelhança dos espectros indica que a amostra inicial, submetida a água salgada, simulando atterro e luz solar, embora possuem pequenas diferenças entre elas, têm bandas semelhantes; enquanto que a amostra é submetida a água doce tem a menor semelhança com as outras, isto é, devido à ausência das duas primeiras bandas do espectro. Por isso, pode-se dizer que as amostras têm basicamente a mesma composição química, apesar de pequenas diferenças na região de baixa frequência.

5.2. DESEMPENHO MECÂNICO DOS POLÍMEROS FRENTE ÀS INTEMPÉRIES

5.2.1. Ensaio de tração e flexão

A Tabela 5.1 mostra os valores do limite de resistência à tração e flexão e módulo de flexão, obtidos dos ensaios mecânicos dos corpos de prova do Grupo 2. Os valores obtidos nos ensaios mecânicos do PP e PET reciclados e expostos aos diferentes ambientes foram comparados aos valores do PP puro e PET puro.

Pode-se observar inicialmente que o PET puro e reciclado apresenta uma maior resistência à tração em comparação com o PP puro e reciclado, respectivamente. Isso também pode ser observado para o módulo do PET, que é muito mais alto do que o PP seja puro ou reciclado.

Tabela 5.1. Propriedades mecânicas de tração e flexão para PP e PET puros, reciclados e reciclados expostos aos diferentes ambientes.

Materiais	Elongação até $\sigma_{\text{máx}}$ (%)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PP puro*	$8 \pm 0,0$	$30,0 \pm 0,0$	$33 \pm 0,0$	$1600 \pm 0,0$
PP reciclado	$6 \pm 0,1$	$28 \pm 0,2$	$32 \pm 0,4$	$1571 \pm 12,8$
PP AMQ	$6 \pm 0,2$	$27 \pm 0,1$	$31 \pm 0,5$	$1490 \pm 9,6$
PP AMF	$6 \pm 0,3$	$28 \pm 0,9$	$32 \pm 0,9$	$1499 \pm 23,7$
PP MA	$6 \pm 0,2$	$27 \pm 0,2$	$32 \pm 0,5$	$1479 \pm 38,6$
PET puro*	$9 \pm 0,0$	$172 \pm 0,0$	$95 \pm 0,0$	$3700 \pm 0,0$
PET reciclado	$6 \pm 0,2$	$64 \pm 1,2$	$84 \pm 0,6$	$2896 \pm 74,1$
PET AMQ	$6 \pm 0,2$	$60 \pm 0,6$	$81 \pm 0,8$	$2511 \pm 73,2$
PET AMF	$6 \pm 0,1$	$60 \pm 0,7$	$82 \pm 0,7$	$2718 \pm 84,4$
PET MA	$6 \pm 0,4$	$60 \pm 0,4$	$77 \pm 1,5$	$2413 \pm 72,6$

*Polymer Handbook 3ªed. 1989 USA

Também, existe uma diferença entre os valores de resistência a tração, flexão e Módulo Elástico entre o material puro e o material reciclado. Para o caso do PP puro, a resistência à tração cai em aproximadamente um 7% na resistência a flexão, um 4% e no Módulo de elasticidade em flexão (E), um 2% quando o PP já é reciclado. E, quando o PP reciclado é exposto aos diferentes ensaios de intempéries, os valores não mudam relevantemente.

Já o PET puro com uma resistência máxima a tração de 172 MPa, sofre uma queda de 62% com um valor de 64 MPa quando reciclado, na resistência a flexão de 11,3% e no Módulo (E) de 21,7%. Além disso, quando o PET reciclado foi submetido a intempéries apresentou também queda na resistência a flexão entre 4,3 - 8,4%, resistência à tração de 6,3 – 6,5% e no Módulo Elástico de 13,3 – 16,7%, com os de elasticidade em flexão mais altos valores atribuídos ao PET MA. Valores que foram comparados com o PET reciclado. Como foi observado nas micrografias de MEV (Figura 5.4), houve o surgimento de microtrincas após os testes de simulação de intempéries, possivelmente devido a sua fácil propagação foram diminuídas em porcentagens importantes, as propriedades mecânicas do PET reciclado.

Proszek em 2008 apresentou uma avaliação da resistência química de concretos poliméricos. Foram utilizados dois tipos de resinas poliéster

insaturadas, uma isoftálica e outra orto-ftálica. Os aglomerantes foram utilizados em quatro diferentes concentrações, totalizando oito composições químicas de concretos. As amostras foram submetidas a soluções alcalinas e salinas frequentemente responsáveis por processos corrosivos em ambientes industriais. Todas as composições em estudo não sofreram alterações físicas em suas superfícies e nem mesmo perda de massa significativa. Constatou-se diminuição da resistência à tração e na flexão das amostras submetidas aos meios agressores,

5.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS

5.3.1 *Análise termogravimétrica (TGA)*

As características térmicas das amostras de PP e PET foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA), o estudo da análise térmica era necessário para determinar os efeitos da história térmica anterior dos materiais. A degradação térmica e estabilidade foram determinadas pelas curvas TGA e DTG. Este estudo permite avaliar o limite de temperatura à que o PP e o PET podem ser submetidos ou, se eles vão conseguir suportar as temperaturas de trabalho exigidas pelo painel solar.

Na Figura 5.9 são apresentadas as curvas TGA do PP reciclado e PP reciclado exposto aos diferentes ambientes, onde pode se observar a presença de só um patamar de degradação com uma temperatura inicial (T_i) de 390°C e temperatura final (T_f) de 488,6°C. É evidente que não ocorrem mudanças no PP reciclado após de ser exposto aos diferentes ambientes, as curvas TGA destas amostras são exatamente iguais às do PP reciclado.

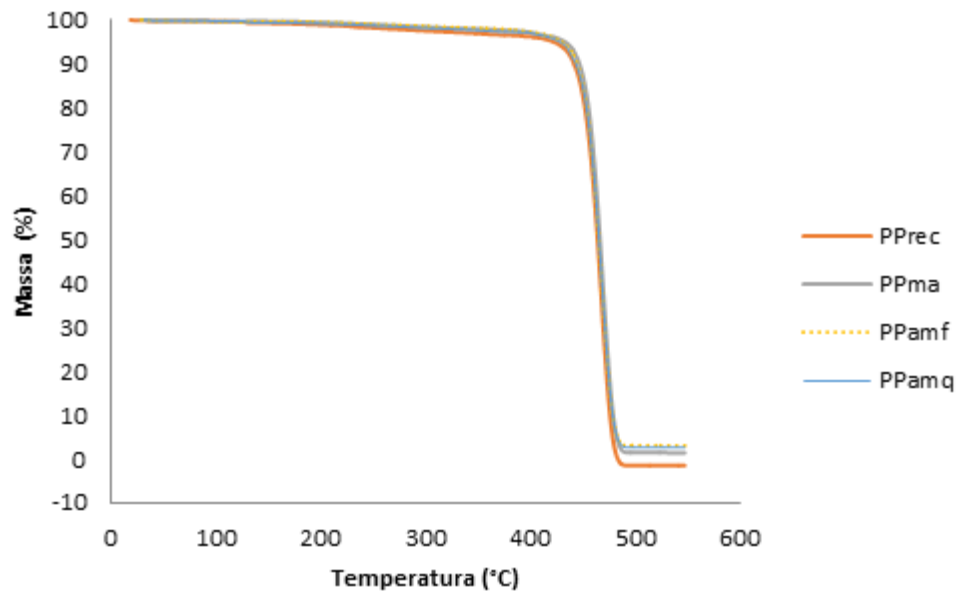


Figura 5.9. Curvas TGA das amostras de PP reciclado e do PP reciclado exposto aos diferentes ambientes.

Pode observar-se a perda de massa e os picos de degradação do PP reciclado e do PP reciclado exposto aos diferentes ambientes (Fig. 5.10). Não ocorre maior perda de massa antes dos 400°C, no entanto; a partir desta temperatura a perda de massa se faz mais acentuada, o PP Puro começa decomposição aos 450°C e o PP reciclado aos 390°C. Esta diferença de temperatura pode ser devido à história térmica do PP reciclado, no seu processamento pode ter ocorrido algum rompimento de ligações ou modificação na estrutura cristalina.

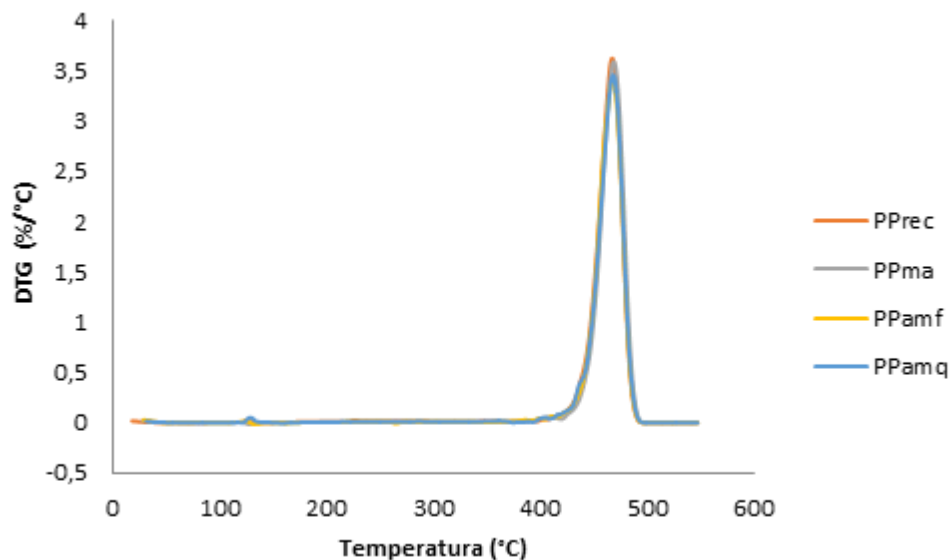


Figura 5.10. Curvas DTG das amostras de PP reciclado e do PP reciclado exposto aos diferentes ambientes.

Este resultado mostra o bom comportamento térmico do PP reciclado que apresenta propriedades muito similares as do PP puro mesmo passando por situações ambientais agressivas. É claro que este comportamento também se deve a que o PP reciclado só ter passado por um processo de injeção o que significa que sua história térmica não é muito severa.

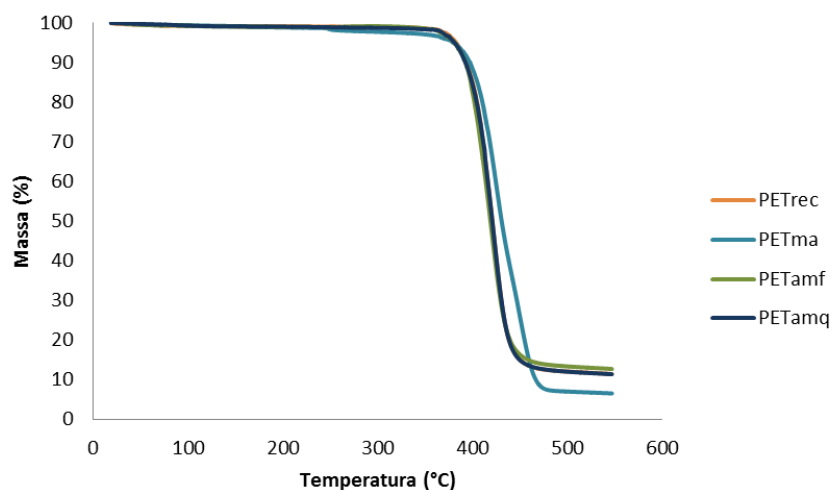


Figura 5.11. Curvas TGA das amostras de PET reciclado e do PET reciclado exposto aos diferentes ambientes

A curva TGA para amostra de PET reciclado e exposto aos diferentes ambientes (Figura 5.11) não evidencia variação de massa até 350°C. Quando se inicia uma perda de massa entre 350 e 510°C na qual 89% da massa inicial é perdida; apresentando uma temperatura do pico de degradação de 423°C na curva DTG (Figura 5.12).

Pode-se observar que não acontecem mudanças no PET reciclado após de ser exposto aos diferentes ambientes, as curvas TGA e DTG destas amostras são exatamente iguais às do PET reciclado.

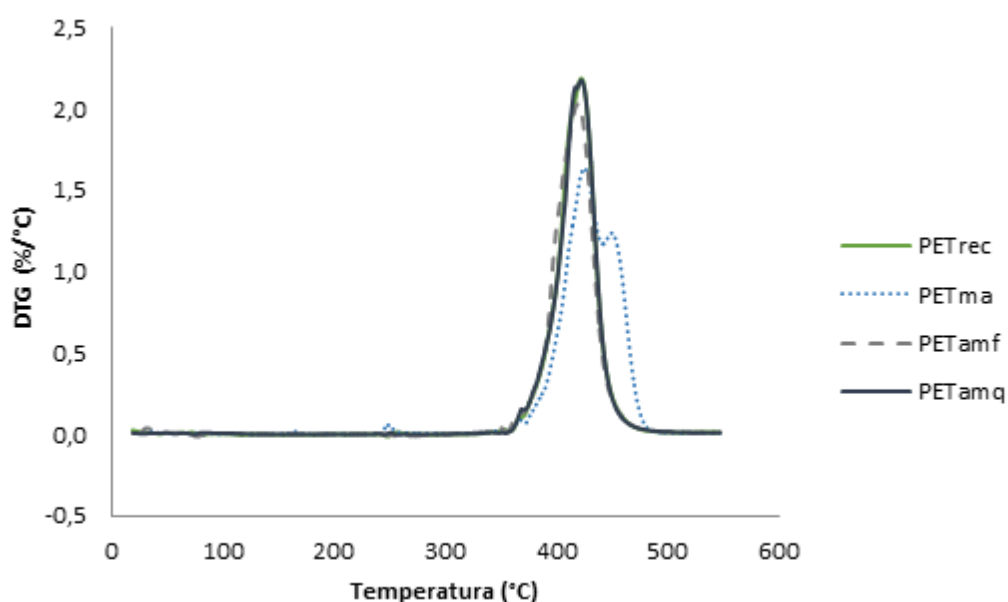


Figura 5.12. Curvas DTG das amostras de PET reciclado e do PET reciclado exposto aos diferentes ambientes.

No entanto, há um pequeno deslocamento para PET MA tanto na curva do TGA quanto na curva DTG, onde começa a perder massa na temperatura de 251°C e apresentando um pico de máxima degradação à temperatura de 425°C, onde o 71% da massa inicial é perdida.

Na Tabela 5.2, encontram-se resumidos os dados das temperaturas de degradação para o PP e o PET puros, reciclados e reciclados expostos às intempéries.

Tabela 5.2. Temperaturas de degradação para PP e PET reciclados

Amostra	Temperaturas de degradação		
	T_i (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)
PP reciclado	390	488	468
PP AMQ	362	502	467
PP AMF	360	501	469
PP MA	355	502	467
PET reciclado	350	510	423
PET AMQ	335	489	424
PET AMF	349	482	423
PET MA	251	505	425

É possível identificar a grande diferença entre a temperatura inicial de degradação do PET reciclado e PP MA, com quase 100°C menos. Isto pode ser explicado da mesma forma que para o caso das microtrincas do PP AMQ (Figuras 5.1(b) e 5.1(d)); ocorreu uma hidrólise, facilitada pela temperatura e potencializada pela umidade constante, onde é evidente o rompimento de algumas ligações na cadeia principal do polímero e das partes cristalinas do material e uma maior velocidade de degradação e decomposição.

5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas como temperatura de fusão (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e porcentagem de cristalinidade (X_c) para o PP e para o PET puros, PET e PP reciclados e PET e PP reciclados expostos aos diferentes ambientes, podem ser obtidas por meio da análise da DSC e os resultados estão descritos na Tabela 5.3. E, as curvas DSC das amostras de PP são apresentadas na Figura 5.13 e das amostras do PET na Figura 5.14.

Devido as condições do equipamento, as amostras não foram resfriadas, para assim observar as variáveis que podem ver-se nesta transição; temperatura de cristalização (T_c), calor de cristalização (ΔH_c) e temperatura de transição vítrea (T_g).

A Tabela 5.3 mostra os dados quando comparados com os do material Puro encontrados na literatura. A cristalinidade do PP e PET foram determinadas usando a equação 5.1:

$$X_c = \Delta H_m * 100 / \Delta H_m^o * w \quad \text{Equação (5.1)}$$

O valor para ΔH_m ; 138J/g para o PP e de 144J/g para o PET foi achado na literatura para os polímeros 100% cristalinos, e w é a fração molar de cada.

Tabela 5.3. Resultados DSC para PP e PET Puro, PET e PP Reciclado e reciclados expostos às intempéries.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP Puro	160,0	138,0	----
PP Reciclado	145,3	60,5	43,8
PP AMQ	127,8	56,5	40,9
PP AMF	127,6	54,6	39,6
PP MA	127,3	59,4	43,1
PET Puro	265,0	144,0	----
PET Reciclado	248,6	19,4	13,5
PET AMQ	248,8	18,4	12,8
PET AMF	247,6	19,8	13,7
PET MA	246,5	9,9	6,8

Na Tabela 5.3 e na Figura 5.13 podem-se verificar os picos endotérmicos em 127 e 468°C para PP reciclado, a temperatura de fusão para o PP reciclado e submetido aos diferentes ambientes se mantem a 127°C, apresentando uma queda em 33% com relação à T_m do PP puro que é 160°C (BRANDRYP, 1989).

O calor de fusão e a percentagem de cristalinidade das amostras expostas aos ambientes mudaram pouco comparadas com o PP reciclado, com uma pequena variação entre um 3 – 4%, passando de 60,1 a 54,6 J/g no calor de fusão e de 43,8 a 40,9 % na porcentagem de cristalinidade, mas este é um valor muito relativo, tendo em consideração que o Polipropileno mesmo sendo um material semicristalino não é 100% cristalino, por isso é mais representativo analisar ΔH_m e X_c dos materiais expostos a ambientes em relação ao PP reciclado, devido a que são materiais do mesmo origem. Mesmo acontece com o PET.

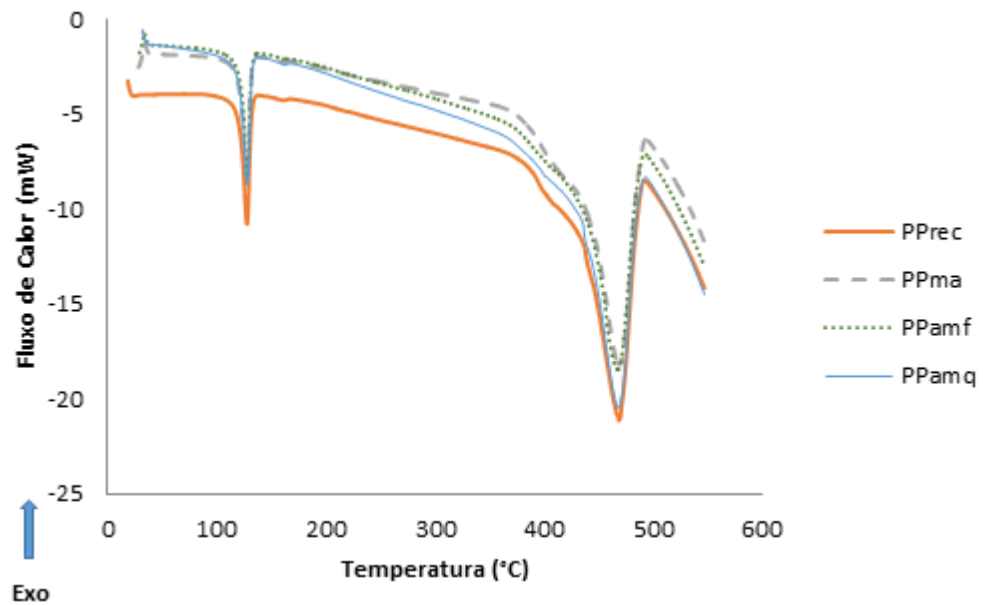


Figura 5.13. Curva DSC das amostras de PP reciclado e do PP exposto aos diferentes ambientes

Caso para o PET reciclado (Figura 5.14 e Tabela 5.3) a T_f observada no primeiro pico endotérmico da curva a 248,6°C não mudou muito em relação ao PET Puro com temperatura de fusão de 250°C, mas ΔH_m e X_c se viram muito afetadas, os valores de ΔH_m tiveram uma importante diferença em relação ao PET puro, o que influencia diretamente na X_c .

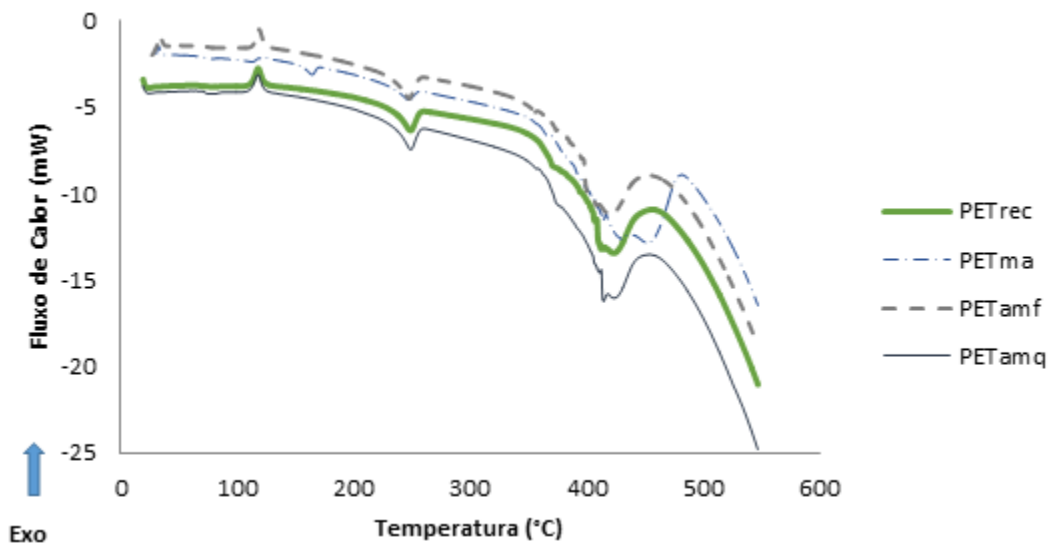


Figura 5.14. Curva DSC das amostras de PET reciclado e do PET exposto aos diferentes ambientes

Na comparação feita entre o PET reciclado e o PET reciclado exposto aos diferentes ambientes, o PET MA apresenta uma queda importante no ΔH_m e na X_c , esta destacada queda de 50% deve-se à forte degradação pela radiação UV que causa o rompimento das ligações na cadeia polimérica principal, facilitada pela presença de água e as variações na umidade e seca do ambiente, é por isto a energia aplicada para fundir o material é menor, mas como a composição do PET é a mesma, não muda a temperatura de fusão.

Também o PET tem a T_g perto das temperaturas de 70 e 80°C, mas este pico exotérmico não é muito visível, poderia se disser então que a T_g e no PET poderia se achar nesse desvio de linha base; rearranjos estruturais também conhecidos como transições de segunda ordem poderiam estar representados pelo esse mesmo desvio; o mesmo para o primeiro pico endotérmico no PP reciclado a 34,13°C.

Nas Figuras 5.13 e 5.14, os picos endotérmicos com áreas maiores, para o PP reciclado a 468°C e para o PET reciclado a 423°C correspondem a sua degradação térmica; isso ocorre nas poliolefinas a elevadas temperaturas na ausência do oxigênio. A taxa de decomposição dos polímeros ramificados ocorre a temperaturas muito altas e diminui continuamente até a volatilização ser completada. Quanto maior a ramificação, maior a taxa de decomposição (MACHADO, 2004).

As análises térmicas, mecânicas, estruturais, morfológicas e óticas mostraram que inicialmente o PET apresenta os melhores resultados. Entretanto quando após os ensaios de intempéries, o PP reciclado é um polímero térmica e mecanicamente mais estável que o PET.

5.4. ESTUDO DE CASO: SUBSTITUIÇÃO DA MOLDURA DE ALUMÍNIO DO PAINEL SOLAR POR PP

Simões em 2013 avaliou as vantagens ambientais da substituição do alumínio por um composto polimérico, em um produto estrutural (um marco usado como suporte para os painéis solares). O compósito foi feito de polipropileno e borracha granulada de pneus reciclados. Análise de diferentes formulações de compostos foi realizada para avaliar a variação do impacto ambiental com a percentagem de granulada de borracha incorporação. Foi encontrado que o composto não interferia na conversão fotovoltaica do painel,

mas no ACV o material não foi ótimo devido a que em algumas condições específicas o alumínio tinha melhor desempenho que o composto.

Neste trabalho, o PP foi selecionado para a substituição do alumínio nas molduras de painéis solares devido às suas propriedades inalteradas após a submissão do polímero a intempéries. A Figura 5.15 mostra a placa solar com a substituição de polipropileno reciclado na moldura.

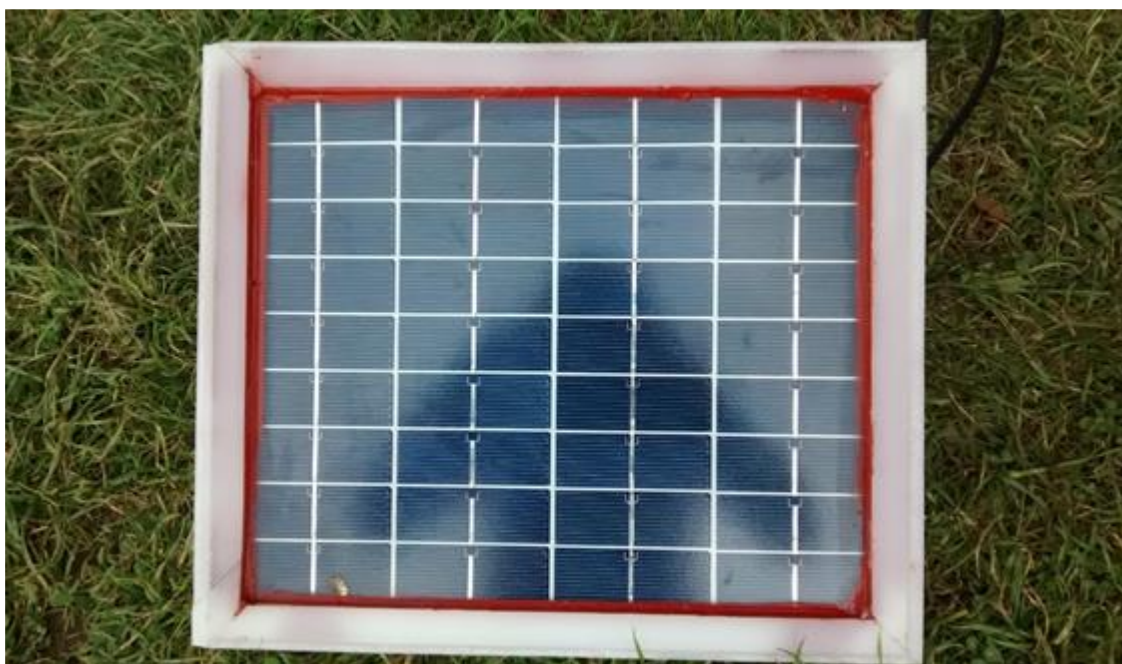


Figura 5.15. Painel solar fotovoltaico com moldura substituída com PP reciclado

Foi observado as seguintes vantagens na utilização do PP: fácil processamento e moldagem, abundância no meio ambiente, boa fixação e sua baixa condutividade térmica permite isolar o calor em produtos onde há uma alta exposição à radiação UV ou fontes diretas de calor.

5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todas as análises feitas aos polímeros PP e PET reciclados e expostos a ambientes agressivos, apontam ao estudo da degradação ou oxidação dos polímeros por diferentes meios. Foi observado que o PP reciclado apresentou um melhor desempenho a respeito do PET reciclado, este fenômeno pode se dever a que o PP tem um grau de cristalinidade maior que o PET, além da

estrutura química que é mais difícil de quebrar ou causar cisão comparado com o PET.

A radiação UV, umidade, salinidade, calor e mudanças de temperatura, são elementos que potenciam a degradação nos polímeros, produzindo cisão na cadeia polimérica principal evidenciada no FTIR, como consequência disso, começa se dar uma formação de microtrincas (observadas no MEV), perda da cor e textura inicial (visto nas inspeções visuais), estudos que finalmente são corroboradas com os ensaios mecânicos e análise térmica, que manifestam diminuição destas propriedades nos polímeros quando reciclado e muito mais, após de ser expostos a intempéries.

6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A substituição de materiais metálicos por plásticos não apenas é possível, como também almejada atualmente devido às inúmeras vantagens que estes oferecem. No entanto, existe muitas dificuldades para que essas substituições sejam bem-sucedidas. Entre elas estão a correta seleção do polímero mais adequado e as mudanças necessárias no desenho das peças para que elas tragam todos os benefícios que os plásticos podem oferecer.

Durante o processo degradativo ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Este trabalho permitiu observar as mudanças nas propriedades do PP e PET reciclados quando submetidos a ambientes agressivos.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar a morfologia e as dimensões dos polímeros reciclados e reciclados submetidos a intempéries, mostrando que não houve alterações na morfologia no PP tanto reciclado como no reciclado submetido a intempéries. Entretanto, houve alterações consideráveis na morfologia no PET reciclado submetido à intempérie.

O PET reciclado depois de ser submetido aos diferentes ambientes apresentou diminuições significativas em suas propriedades térmicas relacionadas à fusão e cristalinidade, ao contrário do PP, onde ficaram intactas.

As propriedades mecânicas do PET reciclado mesmo sendo maiores que as do PP reciclado inicialmente, sofreram uma queda importante após as simulações aos diferentes ambientes em quanto o PP embora tenha tido uma queda não muito significativa em sua resistência. No entanto, estas propriedades mecânicas não dão uma conclusão definitiva sobre sua aplicabilidade, é conveniente fazer um ensaio de resistência a cargas estáticas, para simular cargas de vento e neve, além de um ensaio de resistência à torção para simular os ventos dinâmicos. Também, ensaios de envelhecimento, dureza e impacto contribuiriam no trabalho enriquecendo os resultados e dando mais ferramentas na avaliação e comparação dos plásticos reciclados.

A análise FTIR corroborou os resultados mecânicos e térmicos do PET mostrando uma mudança na estrutura do PET AMQ, onde possivelmente ocorreu uma hidrólise, portanto cisão na cadeia polimérica principal e formação de outros grupos químicos.

De qualquer modo, um estudo posterior poderá prever a ACV para que além das propriedades de resistência, a baixa densidade e a reciclagem podem ajudar na mitigação de impactos ambientais.

A respeito dos materiais a serem empregados tanto na pesquisa quanto na substituição e em qualquer aplicação industrial, é importante conhecer sua procedência e de ser possível seu historial térmico, devido a que estas duas características definem as propriedades do produto final. Para itens tão sofisticados como um painel solar fotovoltaico, por exemplo, é preciso conseguir um provedor que possa dar certeza que a origem do material será sempre o mesmo e assim, garantir propriedades homogêneas para toda a produção.

Referências bibliográficas

ACHILIAS, D. S.; ROUPAKIAS, C., MEGALOKOMONOSA P., LAPPAS, A. A., ANTONAKOU E.V. Chemical Recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 149: 536-42

ALBUQUERQUE J.A.C. Planeta Plástico, tudo o que você precisa saber sobre plásticos, Porto Alegre, Sagra Luzzatto, 1ª ed., 2001.

ALDABO, R. Energia solar para produção de eletricidade. 2012

ALVES, R.; OLIVEIRA, L. M.; COLTRO, L.; GARCIA, E. E. C.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas. Campinas, 1998. 340 p.

ANDRADY, A. 1994 Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. *Polym. Rev.* 34, 25–76.

ANDRADY, A. L.; HAMID, S. H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *J. Photoch. Photob. B: Bio.* v. 46. p.96-103. 1998.

ARRAZOLA, A. Análisis de la degradación térmica mezclas de poli tereftalato de etileno reciclado (r-pet/pet) proveniente de botellas de bebidas carbonatadas de consumo popular en la ciudad de Cartagena. *Revista Colombiana de Materiales* N. 5, 2013:pp 93-99

ASHBY, M. F. *Materials selection in mechanical design*. 4 ed. Butterworth

BALAKRISHNAN, R.K., GURIA, C. Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution. *Polymer Degradation and Stability* 2007;92:1583–91.

BANNACH G.; PERPETUO G.L. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: Um experimento para ensino de análise térmica. *Quim. Nova*, vol 34, nº10, 1825-1829, 2011

BARBOZA, A. P. Influência de compatibilizantes interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado / fibra de vidro. 2003. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

BARNES, D. K. A., GALGANI, F., THOMPSON, R. C. & BARLAZ, M. 2009 Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 1985–1998.

BARRY, R. P.; PELLEREAU, B. Bioriented film. US n. 5,241,030, 31 aug. 1993.

BILLMEYER JR., F. W. *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverte, 1995. 591 p. 300.

BOM, R.P., Alternativa de reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano com ABS. *Revista Matéria*, v. 13, n. 2, pp. 388 – 397, 2008

BORGES, A. *Gazeta Mercantil*, p. C – 6, 24 de mar (1999)

BRITISH PLASTICS FEDERATION 2008. Oil consumption. See http://www.bpf.co.uk/Oil_Consumption.aspx

BUEKENS, A.G., HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasolinerange hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources Conservation and Recycling* 1998;23:163–81.

CALLISTER W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 1995

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 40ª Edição, 2008.

CAVALLO, J. Inmovilización de quitosano sobre películas de polipropileno funcionalizadas con ácido acrílico. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.

CLARK, D. T.; MUNRO, H. S. Some surface aspects of the photo-oxidation of polystyrene films as revealed by ESCA: Part II-Irradiations in air, *Polym. Degrad. Stab.*, v. 9, n. 2, p. 63-71, 1984.

CLEVERLAND, S.R., LATCHAW, J.P., Canais de alimentação: como suas dimensões influenciam as tensões induzidas pela moldagem. *Plástico Industrial*, Ano VIII,87; 30-43, nov.,2005.

COSTA T. H. S., FONTANA J. A. C., KOSSAKA J. TARASZKIEWICZ T.; Estudo do Comportamento Mecânico de Alguns Termoplásticos; Departamento de Engenharia Mecânica/DEMEC; Universidade Federal do Paraná; Curitiba – PR; 1998.

DAVIS, A.; SIMS, D. Weathering of polymers. 1ed. London. Applied Science Publishers Ltd. 1983. 294p.

DELATTRE, C., FORISSIERA, M., PITAULT, I. Improvement of the microactivity test for kinetic and deactivation studies involved in catalytic cracking. Chemical Engineering Science 2001;56(4):1337–45. demand and waste data for 2011 [<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012-9894.aspx>].

DOS SANTOS, A. C. Estudo da reciclagem do poli (tereftalato) de etileno-PET pós-consumo e de suas propriedades quando submetido à radiação ionizante. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisa e Energia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

DUTRA, L. R. Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia No Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jan/Mar-1995.

E'LDAROV, E. G.; MAMEDOV, F. V., GOLD'BERG, V. M.; ZAIKOV, G. E. A kinetic model of polymer degradation during extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* v. 9, p. 271, 1996.

EHRIG, R. J. *Plastics recycling: products and processes*. New York: Hanser Publishers, 1992. 452 p. 220.

FOLEY R. T., NGUYEN T. H. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion.V . Energy Transfer in Aluminum Dissolution. *J. Electrochem. Soc.* 1982 volume 129, issue 3, 464-467

GARFORTH, A.A., ALI, S., MARTÍNEZ, J.H., AKAH, A. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2004;8(6):419–25.

GIMENEZ, K. Plásticos em revista, p 22, maio (2002)

GREGORY, M. R. 2009 Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2013–2025.

GUGUMUS, F. Light stabilizers. In: GÄCHTER, R; MÜLLER, H. (Ed.). *Plastics additives handbook*. Munique: Hanser, p. 129-270,1990.

GUPTA, S., MOHAN, K., PRASAD R., GUPTA, S., KANSAL, A., Solid waste management in India: options and oportunities. *Resourses. Conservation and Recycling*.1998; 24:137-54

HEINEMANN International Recycling Congress; 1979. p. 1202–10.

HOLMSTRÖM, A.; SÖRVIK, E. M. Thermooxidative degradation of polyethylene. I and II. Structural changes occurring in low density polyethylene, high density polyethylene and tetratetracontane heated in air. *J. Polym. Scien. Chem.* v. 16, p. 2555, 1978.

IEC - International Electrotechnical Commission. – "IEC 60903: Live Working - Gloves of Insulating Material", IEC (2002).

IONASHIRO M.; Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz: São Paulo, 2005.

ISOLDI, A. B. G. Estudo do efeito da dose de rádio esterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato) de etileno - PET reciclado. 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

KINDLEIN, W. J.; NGASSA, A.; DESHAYES, P. Eco Conception et developpement: Intelligence pour la planète et nouvelles intelligences methodologiques. In: Ecole Centrale de Paris. (Org.). *Intelligence et Innovation en Conception de Produits et Services*. 1 ed. Paris: L'Harmattan, 2006a, v., p. 359-382.

KIPERSTOK, A. Tendências ambientais do setor automotivo: prevenção da poluição e oportunities de negócio. *Revista NEXOS*, do Curso de Mestrado em Economia da UFBA, Setembro, 2000

KOCKOTT, D. Adjustment and control of weathering conditions in accelerated tests of polymer materials for better correlation. *Angew. Makrom. Chem.* v. 137, p. 1-13, 1985.

KYRIKOU, I. & BRIASSOULIS, D. 2007 Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *J. Polym. Environ.* 15, 125 –150.

LISEVSKI, C. Estudo do efeito do ozônio gerado durante ensaios elétricos em equipamentos de segurança confeccionados em borracha natural. *Polímeros* vol.22 no.2 São Carlos 2012 Epub Mar 13, 2012

LOPEZ, E. Estructura y morfología de las regiones degradadas del polietileno de ultra alto peso molecular en prótesis articulares. *Biomecánica*, VII, 13 (2-11), 1999.

LUO, G., SUTO, T., YASU, S., KATO, K. Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability* 2007:70:97–102.

MACHADO, J. C. V., *Reologia e escoamento de fluidos – ênfase na indústria do petróleo*. Editora Interciência: Engenho Novo, 2002, 257p.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET adivindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 68-75, 1998.

MANDELKERN L, ALAMO RG, KENNEDY MA. *Macromolecules*. v. 23, p.472. 1990.

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. 2003.

MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. 2ª Edição, 2001.

MANO, H. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 1991. 140 p.110.

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos*. 3ª Edição, 2005.

MANTIA, P.L. *Handbook of plastics recycling*. Francesco; 2002, ISBN: 1859573258, 9781859573259.

MASSON, T. J., *Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas*, Tese de Doutorado, Universidade Mackenzie, São Paulo, SP (1998).

MEDINA, J.M. Produção de Materiais e Meio Ambiente: Um Estudo da Reciclagem, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994 pp 175-185, (Anais da 11 Jornada Interna de Iniciação Científica do CETEM, versão resumida).

MELO, R.C.N. Células & Microscopia: princípios básicos e práticas. Juiz de Fora: Ed. UFJF, 2002.

MISKOLCZI, N., BARTHA, L., ANGYAL, A. High energy containing fractions from plastic wastes by their chemical recycling. *Macromolecules Symposium* 2006;245– 246:599–606.

MISKOLCZIA, N., BARTHAA, L., DEAK, G., JOVER, B. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability* 2004;86:357–66.

MOURA B. A. Aplicações térmicas da energia solar. 1998

MUTHAA, N. H., PATEL, M., PREMNATH, V. Plastics materials flow analysis for India. *Resources. Conservation and Recycling*. 2006; 47:222-44

NIELSEN, L. E., LANDEL R. F., Mechanical Properties of Polymers and Composites, New York, Marcel dekker, 2a ed., 1994.

OEHLMANN, J. et al. 2009 A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2047–2062.

OROMIEHIE, A.; MAMIZADEH, A. Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polym Int* 53:728–732 (2004)

PANDA, A. K., Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective. *Renewable and suitable energy reviews* 14 (2010) 233 – 248

PAUL, D.; GOODMAN, I.; KROSCHWITZ, J. I. Polyesters to Polypeptide Synthesis – Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: J. I. Kroschwitz, 1985. 740 p. 220.

PEGRAM, J. E.; ANDRADY. A. L. Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions. *Polym. Degrad. Stab.* v. 26, p. 333- 345,1989.

PEREIRA J. ESTUDO DAS LIGAS DE ALUMINIO APLICADAS EM CONSTRUCAO NAVAL NOMEADAMENTE NA RESISTENCIA À

CORROSAO EM ESTRUTURAS NAVAIS SOLDADAS, Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa: 2010.

PERFIL 2012 – Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf Acesso em: abr. 2014

PESSAN, L. A., HAGE JR, E. Curso UFSCar: Correlação entre processamento, estrutura e propriedades dos polímeros, Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. 2002.

PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis. *Polym. Degrad. Stab.* v. 91. p. 2324, 2006.

PINHEIRO, L. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polym. Degrad. Stab.* v. 86, p. 445, 2004.

PWMI - PLASTIC WASTE MANAGEMENT INSTITUTE. Plastic Wastes: Resource Recovery and Recycling in Japan. Tokyo; 1985 <<http://www.google.com/>>.

PLASTICSEUROPE, 2008b. The compelling facts about Plastics 2007: an analysis of plastics production, demand and recovery for 2007 in Europe. Brussels, Belgium: PlasticsEurope.

PLASTICSEUROPE. Plastics – champions of sustainable growth and innovation in Europe. Plastics – the Facts 2012. An analysis of European plastics production, Polymer Degradation and Stability. *Pol. Deg. Stab.* v. 24. p. 303-312, 1989.

PROSZEK, J. Avaliação da resistência química de concretos poliméricos em ambientes agressivos. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 8, n. 1, p. 105-113, jan/mar. 2008.

RABONAVITCH, E. B.; QUEENSBERRY, J. G.; SUMMERS, J. W. Predicting heat build up due to sun's energy. *J. Vinyl. Technol.* v. 5, p. 110, 1983.

RIDEAL, G. R.; PADGET, J. C. The thermal-mechanical degradation of high density polyethylene. J. Polym. Scien: Polym. Symp. v. 57, p. 1, 1976.

RODRIGUES, R. M., Fotopolimerização: Princípios e Métodos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 4, p. 276-286, 2003.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009

ROY, P.K. et al. Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. Polym. Degrad. Stab. v. 90, p. 577-585, 2005.

RUIZ, G. Degradación de un polímero de almidón de yuca. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 12, p. 67-78. Diciembre 2009.

SAMPERS. J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. Polym. Degrad. Stab. v. 76. p. 455, 2002.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. et.al. Embalagens Plásticas Flexíveis. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCHIERS, J., BIGGER, S. W., DELATYCKI; O., J. Poly. Sci., Polim. Phys. ED, v 29, p. 795, 1991.

SCHOOLENBERG, G. E. A fracture mechanics approach to the effects of UVdegradation on polypropylene. J.Mat. Scien. v. 23, n. 5. p. 1580-1590, 1988.

SCOTT, G. Green polymers. Polymer Degradation and Stability 2000; 68:1–7.

SCOTT, G. Ultraviolet light induced reactions. Polymers ACS Symposium Series 25. Washington DC: ACS, 1976.

SEARLE, N. D. Accelerated and outdoor durability testing of organic materials, ASTM STP 1202. Philadelphia: p. 52, 1994.

SEARLE, N. Z.; SEARLE, R. C. Hirt, Bibliography on ultraviolet degradation and stabilization of plastics, Pol. Engin. Scien. v. 1, n. 2, p. 32–54, 2004

SPERLING L.H, Introduction to Phisical Polymer Science. Segunda edição. United States. Library of Congress Cataloging in Publication Data. 1992.

SPINACÉ, M. A. S. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Quím. Nova vol.28 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2005

SPINACÉ, M. A. S. Poli(tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização. 2000. 122 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

STATISTA 2015 – The Statistics Portal. Disponível em: <http://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> Acesso em: maio 2015

SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Characterization of degradation on gammairradiated recycled polyethylene blends by scanning electron microscopy. *Pol. Degrad. Stab*, v. 72, p. 217-221, 2001.

SUAREZ, J. C. M.; MONTEIRO, E. E. C.; MANO, E. B. Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins-low-density polyethylene. *Pol. Degrad. Stab*, v. 75, p. 143- 151, 2002.

SWIFT, G. & WILES, D. 2004 Degradable polymers and plastics in landfill sites. *Encyclopedia Polym. Sci. Technol.* 9, 40–51.

TABOGA, S.R. *Microscopia: A célula* 2.ed. São Paulo: Manole, 2007. p.29-37.

TAVARES, A. C.; GULMINE, J. V.; LEPIENSKI. C. M.; AKCELRUD, L. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* v. 81. p. 367-373. 2003.

TEUTEN, E. L. et al. 2009 Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2027–2045.

THOMPSON, R. C., MOORE, C. J., VOM SAAL, F. S. & SWAN, S. H. 2009b Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2153–2166.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES, J. M.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polym. Degrad. Stab.* v. 3, n. 63. p. 253-260. 1999.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. *Polym. Degrad. Stabil.* v. 83, p. 139-148. 2004.

WASTEONLINE: Plastics recycling information sheet, <http://www.wasteonline.org.uk/resources/InformationSheets/Plastics.htm>.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 11, p. 865-875, 2011.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *J. Mater. Scien.*, v. 29, p. 584-613, 1994.

YINGLI SOLAR. Solar panels and quality: Inside Yingli Solar's Key Components. www.yinglisolar.com. Visitado em 2014.

YU, G. Polymer Photovoltaic Cells: enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *SCIENCE*, Vol. 270, December 1995.