

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO MARCOS KUHN
SAYNNE SCHWAB BIEDERMANN

RECICLAGEM DE PET VIA TERMOFORMAGEM POR COMPRESSÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

JOÃO MARCOS KUHN
SAYNNE SCHWAB BIEDERMANN

RECICLAGEM DE PET VIA TERMOFORMAGEM POR COMPRESSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Ms. Celso Gonçalves de Quadros

Co-orientadora: Prof. Dra. Juliana de Paula Martins

PONTA GROSSA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa

Nome da Diretoria
Nome da Coordenação
Nome do Curso



TERMO DE APROVAÇÃO

RECICLAGEM DE PET VIA TERMOFORMAGEM POR COMPRESSÃO

por

JOÃO MARCOS KUHN e SAYNNE SCHWAB BIEDERMANN

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 10 de junho de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Ms. Celso Gonçalves de Quadros
Prof. Orientador

Prof^a. Dr^a. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Membro titular

Prof. Dr. Ivanir Luiz De Oliveira
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

RESUMO

BIEDERMANN, Saynne Schwab; KUHN, João Marcos. **Reciclagem de PET via termoformagem por compressão**. 2016. 51 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

O PET- politereftalato de etileno - é um termoplástico de engenharia utilizado para diversos fins, principalmente como embalagens. Possui propriedades mecânicas atrativas para a indústria, o que impulsionou a sua produção. O aumento da produção levou a problemas ambientais, devido ao descarte incorreto. Uma das formas de minimizar esses problemas foi a reciclagem, que pode ser de natureza química, energética ou mecânica. A forma mais utilizada é a mecânica, mas esta causa redução nas propriedades do polímero. Isso ocorre devido a degradação que o PET sofre ao longo do processo, que pode ser causada pela presença de água (hidrólise), oxigênio e as altas temperaturas utilizadas. O trabalho desenvolvido analisou uma nova forma mecânica de reciclar o PET, através de termoformagem por compressão, onde o PET foi limpo, cortado, seco e prensado aliado com aquecimento. Variou-se a temperatura e a pressão e, através de um software estatístico, avaliou-se quais as melhores condições que traziam as melhores propriedades mecânicas. Através de análises mecânicas e químicas, como método de Pohl, MEV e ensaio de tração, foi possível realizar essa análise crítica. Observou-se que houve uma pequena degradação nas amostras ensaiadas e não foi possível encontrar uma relação entre pressão e temperatura com a aderência, devido a interferência do processo de corte. Pela análise estatística, as condições ótimas para produção de produtos com maiores valores de tensão máxima e de escoamento seriam com temperatura de cerca de 190 °C e pressão acima de 60 MPa.

Palavras-chave: PET. Reciclagem. Termoformagem. Temperatura. Pressão.

ABSTRACT

BIEDERMANN, Saynne Schwab; KUHN, João Marcos. **Reciclagem de PET via termoformagem por compressão**. 2016. 51 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Federal Technology University - Parana. Ponta Grossa, 2016.

The polyethylene terephthalate PET- is an engineering thermoplastic used for various purposes, particularly as packaging. It has attractive mechanical properties for the industry, which boosted its production. The increase in production has led to environmental problems due to incorrect disposal. One of the ways of minimizing these problems is to recycle, which can be chemical, energy or mechanical in nature. The most used form is mechanical, but this causes reduction in polymer properties. This is due to degradation that the PET suffers during the process, which may be caused by the presence of water (hydrolysis), oxygen and high temperatures used. The study assessed a new mechanical way to recycle PET thermoforming through compression, where the PET was cleaned, cut, dried and pressed allied with heating. The temperature and the pressure varied and, using a statistical software, it was evaluated that the best conditions bringing the best mechanical properties. Through mechanical and chemical analyzes, as Pohl method, MEV and tensile test, it was possible to perform this critical analysis. It was observed that there was a slight degradation in samples tested and it was not possible to find a relationship between pressure and temperature adhesion due to interference of the cutting process. For statistical analysis, the optimum conditions for production of products with higher maximum pressure and flow values were with a temperature of about 190 ° C and pressure above 60 MPa.

Keywords: PET. Recycling. Thermoforming. Temperature. Pressure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Comportamento de tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C)	22
Figura 2- Momento do ensaio de tração das amostras de PET	31
Figura 3 - Solução com Pedacos de Porcelana	32
Figura 4 - Sistema de Aquecimento Montado	33
Figura 5 - Equação para Tensão Máxima	35
Figura 6 - Equação para Tensão de Escoamento	35
Figura 7 - Tensão de Escoamento por Condição de Temperatura e Pressão	36
Figura 8 - Tensão Máxima por Condição de Temperatura e Pressão.....	36
Figura 9- Amostra 1– (P +) (T-) no MEV, com magnitude de 80x.	39
Figura 10- Amostra 2– (P -) (T-) no MEV, com magnitude de 150x.	40
Figura 11- Amostra 3 – Central no MEV, com magnitude de 80x.	41
Figura 12 - Amostra 4 – (P +) (T+) no MEV, com magnitude de 150 e 100x.	42
Figura 13- Amostra 5 – (P -) (T+) no MEV, com magnitude de 150x.	43
Quadro 1- Propriedades químicas e físicas padrão do PET comercial	14
Quadro 2- Características mínimas necessárias para a reciclagem do PET	21
Quadro 3- Planejamento fatorial para interação entre temperatura e pressão.....	27
Quadro 4 – Nomenclatura das Condições de Fabricação das Amostras	34
Tabela 1 - Tensão Máxima e de Escoamento de Cada Condição Experimental.....	34
Tabela 2 - Valor-p para cada Fator em Relação a Tensão Máxima e Tensão de Escoamento	35
Tabela 3- Valores utilizados para os cálculos de degradação.....	37
Tabela 4- Valores corrigidos de acordo com Pohl, 1954.....	38
Tabela 5 - Variação do Número de Equivalentes/ 10^6 g	38
Esquema 1- Escopo da preparação das amostras.....	28
Esquema 2- Etapa 1 de preparação das amostras- limpeza das garrafas.....	29
Esquema 3- Etapa de eliminação da água.....	30
Esquema 4- Passos para a prensagem do material.....	30

LISTA DE SIGLAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Diferencial De Varredura
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PET	Politereftalato de etileno
PVC	Policloreto de vinila
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
1.2 JUSTIFICATIVA.....	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 PET	11
2.2 PROPRIEDADES DO PET	13
2.3 RECICLAGEM	15
2.3.1 RECICLAGEM ENERGÉTICA.....	16
2.3.2 RECICLAGEM QUÍMICA.....	17
2.3.3 RECICLAGEM MECÂNICA	18
2.3.3.1 Separação	19
2.3.3.2 Moagem.....	19
2.3.3.3 Lavagem.....	19
2.3.3.4 Secagem	20
2.3.3.5 Processamento.....	20
2.4 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DEGRADAÇÃO	21
2.4.1 Comportamento Mecanico Do Pet.....	22
2.4.2 Avaliação Da Degradação Do Pet – Método De Pohl.....	23
2.4.3 Aspectos Microestruturais Do Pet.....	24
3 METODOLOGIA	25
3.1 DELINEAMENTO.....	25
3.2 LOCAL, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	25
3.3 DADOS	26
3.3.1 Coleta de Dados	26
3.3.2 Análise	26
3.3.3 Produto	27
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	27
3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	31
3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	32
3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	33
4 DISCUSSÃO E RESULTADOS	34
4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	34
4.2 MÉTODO DE POHL.....	37
4.3 ASPECTO MICROESTRUTURAL	38
5 CONCLUSÃO	44
6 REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os plásticos vêm se tornando cada vez mais importantes, tanto para dia-a-dia das pessoas, quanto para a indústria, pois suas propriedades, aliadas ao baixo custo, apresentam uma combinação atrativa para os mais diversos fins. Dentre os materiais mais utilizados encontra-se o politereftalato de etileno - PET - que é um material polimérico da classe dos poliésteres muito utilizado na indústria, principalmente na confecção de embalagens e fibras têxteis.

Por conta da grande empregabilidade do PET, de acordo com a ABIPET, a produção deste polímero vem crescendo ano a ano, tendo em 2012 atingido o valor de aproximadamente 562 mil toneladas.

O alto índice de produção do PET, juntamente com o longo tempo de degradação natural e seu descarte indevido, contribuem para o agravamento de problemas ambientais causados pelo acúmulo de lixo no ambiente. Estes problemas, juntamente com a crescente preocupação ambiental, tornaram necessárias as buscas por soluções que, ao menos, minimizassem a ocorrência dos mesmos.

Uma das propostas que cada vez mais vem sendo adotada é a reciclagem, que consiste em transformar os materiais já utilizados em novos produtos, visando reaproveitar e evitar que estes sejam descartados. Além do ponto de vista ambiental, a reciclagem também apresenta vantagens econômicas, pois agrega valor a materiais que seriam descartados e enviados a aterros e lixões.

O método de reciclagem de PET mais utilizado é a reciclagem mecânica, que consiste em preparar o material pós-consumo e usá-lo como matéria-prima no processo de fabricação de novos produtos. Este reprocessamento dá origem aos produtos reciclados e normalmente ocorre por injeção ou extrusão. Esta forma de reciclagem, no entanto, apresenta limitações no sentido de que, quanto maior o número de vezes que um mesmo material é reciclado, mais suas propriedades se alteram. Este fenômeno ocorre pela degradação no processo de reciclagem, sendo em grande parte, devido às altas temperaturas utilizadas e à presença de contaminantes.

Os produtos reciclados podem, posteriormente, passar por uma etapa de termoformagem, que se resume em aquecer o material e pressioná-lo contra uma

matriz, dando-lhe forma final. Neste processo, a temperatura utilizada é muito inferior àquelas utilizadas na injeção ou na extrusão.

Assim sendo, as características do produto final seriam afetadas se o PET fosse reciclado diretamente via termoformagem por compressão? Portanto, o objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade da reciclagem do PET via termoformagem por compressão.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a degradação do PET no processo termoformagem por compressão;
- Determinar a influência da temperatura e pressão de processamento nas propriedades do produto final;
- Investigar a aderência das placas de PET após o processo de termoformagem por compressão.

1.2 JUSTIFICATIVA

A reciclagem do PET é de fundamental importância, visto que sua utilização aumentou muito nos últimos anos e, com ela, a preocupação com a destinação mais adequada desses resíduos. Os processos de reciclagem mecânica mais utilizados, injeção e extrusão, causam redução nas propriedades mecânicas do material devido a degradação sofrida durante o processo, limitando o uso de PET para algumas aplicações. Poucos trabalhos sobre o assunto foram encontrados, abrindo lacunas para estudos neste ramo de pesquisa.

O tema aqui abordado é de total relevância à engenharia química, pois é objetivo desta área e dos profissionais que nela atuam procurarem alternativas viáveis para o reaproveitamento de resíduos gerados pela sociedade e pela indústria.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PET

O PET é um termoplástico de engenharia, utilizado amplamente na indústria de alimentos, principalmente nas embalagens de garrafas de suco e refrigerantes. É produzido pela reação do ácido tereftálico ou do dimetil tereftalato com etilenoglicol, podendo também ser utilizados catalizadores metálicos, óxidos ou sais metálicos na reação.

Existe uma divergência na origem deste polímero. Wiebeck (2005) afirma que a descoberta do PET ocorreu em 1928, nos laboratórios da DuPont, por uma equipe liderada pelo Dr. Wallace H. Carothers, enquanto estudavam reações de condensação entre glicóis e ácidos dibásicos. Já Romão (2009) e Spinacé (2001), apesar de dizerem que o Dr. W. Carothers, em 1930, foi o primeiro a conseguir sintetizar um poliéster linear, afirmam que a descoberta do PET ocorreu em 1946 por Whinfield e Dickson. Porém, Bannach (2011) relata que estes pesquisadores descobriram o PET em 1941. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o PET chegou ao Brasil apenas em 1988, sendo usado no início apenas pela indústria têxtil, migrando depois para outras indústrias.

O PET é um polímero higroscópico, que absorve a umidade do ambiente rapidamente. Devido a essa propriedade, antes de qualquer tipo de processamento, o material deve passar por um rigoroso processo de secagem (WIEBECK, 2005). A presença de água é significativa no processo de reciclagem, pois, com o aumento da temperatura, leva a reação de hidrólise, comprometendo a qualidade do produto final.

Os grânulos de PET produzidos, podem ser moldados de várias maneiras, dependendo da aplicação e dos requisitos do produto final. Os principais processos são a moldagem por extrusão, injeção e termoformagem (AWAJA, 2005). A extrusão é a maneira mais convencional de processamento do PET. A primeira etapa da extrusão consiste na secagem e na cristalização. Essas duas ocorrem simultaneamente quando a temperatura é superior a 150 °C, sendo que a cristalização é importante para evitar que o material grude nas roscas do equipamento (WIEBECK, 2005). Em seguida, os grânulos são fundidos e forçados através de uma matriz

(AWAJA, 2005; CALLISTER, 2008). A solidificação do material é acelerada por sopradores de ar ou por água (AWAJA, 2005).

O processo de moldagem por injeção é o mais utilizado no processamento de termoplásticos. Uma característica dessa técnica é a velocidade na qual as peças podem ser produzidas, pois, um ciclo dura de 10 a 30 s (CALLISTER, 2008). Na injeção, os grânulos são aquecidos e empurrados por um pistão através de um bico injetor para o interior do molde, que mantém a pressão do pistão até a solidificação do material. O resfriamento da matriz pode ocorrer rapidamente, quando o objetivo são peças amorfas, ou lentamente, quando se desejar peças semicristalinas. Após o resfriamento, os moldes são abertos e os produtos retirados (WIEBECK, 2005; CALLISTER, 2008).

Depois de injetado ou extrudado, um produto pode passar então pelo processo de termoformagem para adquirir forma final.

O processo de termoformagem é composto por três etapas: aquecimento, formação e corte do filme, sendo normalmente utilizado na produção de filmes para embalagens alimentícias. É necessário que estas etapas sejam realizadas de forma correta para que o resultado do processo seja satisfatório (CRIPPA, 2006).

De acordo com Wellen (2007), a termoformagem apresenta melhores resultados quando o grau de cristalinidade do material é baixo, pois as temperaturas utilizadas são acima da temperatura de transição vítrea (T_g) e abaixo da temperatura de fusão (T_m). Esta faixa de temperatura utilizada permite à fase amorfa do material adquirir mobilidade, mas não é suficiente para possibilitar a movimentação da fase cristalina.

O grau de cristalinidade do PET, assim como o de qualquer outro polímero, é definido pela equação (1),

$$\%cristalinidade\ PET = \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \quad (1)$$

onde ρ_c é a densidade do PET totalmente cristalino, ρ_a é a densidade do PET completamente amorfo e ρ_e é a densidade do PET que está sendo analisado.

A movimentação da fase amorfa é o motivo pelo qual o grau de cristalinidade deve ser baixo, pois, caso contrário, não haveria mobilidade do material como um todo para realizar a conformação, prejudicando a qualidade do produto final. Além

disso, a conformação somente ocorre com a aplicação de um esforço sobre o material, como por exemplo a aplicação de sopro de ar ou a compressão mecânica.

O sopro consiste em aquecer uma peça injetada, seguido de um sopro de ar comprimido. O aquecimento é responsável por amolecer o material, para que este seja impelido pelo fluxo de ar a tomar a forma da superfície da matriz (ERCHIQUI, 2007). Já a compressão possui os mesmos princípios do sopro, mas, ao invés do fluxo de ar forçar o material a tomar forma da matriz (fêmea), esta ação é realizada por um macho, que comprime o material (CALLISTER, 2008).

A partir das constatações citadas, observa-se que o processo de termoformagem é utilizado apenas como uma técnica complementar na fabricação, sendo nele que o produto fabricado por extrusão ou injeção adquire forma final.

2.2 PROPRIEDADES DO PET

Um dos principais motivos do amplo uso do PET, é o conjunto de suas características. Elas permitem aplicação em diversas áreas e, aliadas ao baixo custo deste polímero, fazem com que a produção aumente a cada ano.

De acordo com a ABIPET e Romão (2005), o PET possui propriedades como a alta resistência mecânica e química, brilho e transparência. Paszum (1997) afirma que uma característica muito importante deste polímero é a possibilidade de ser utilizado em embalagens para produtos alimentícios, visto que o mesmo não provoca nenhum efeito secundário ao organismo humano.

Por estes motivos, o PET possui diversas aplicações e, conforme a ABIPET, é o termoplástico mais utilizado em muitos setores industriais. Wellen (2004) declara que o crescente uso do PET é devido ao conjunto das suas propriedades, aliadas ao custo baixo da matéria prima. Algumas das propriedades do PET comercial virgem estão dispostas no quadro 1.

Propriedade	Valor
Massa molar do monômero	192 g/mol
Massa molar média	30000 a 80000 g/mol
Densidade	1,41 g/ cm ³
Temperatura de transição vítrea (Tg)	69-115°C
Temperatura de fusão (Tm)	265°C
Calor de fusão	166 J/g
Resistência a ruptura	50 Mpa
Módulo de elasticidade	1700 Mpa
Resistência ao impacto	90 J/m
Absorção de água (após 24 horas)	0,50%

Quadro 1- Propriedades químicas e físicas padrão do PET comercial

Fonte: adaptado de Awaja, 2005.

Por ser um polímero, as propriedades do PET estão diretamente ligadas ao seu grau de cristalinidade, podendo atingir o grau máximo de 60%. Em algumas situações muito específicas, o PET pode chegar a 95% de cristalinidade (WIEBECK, 2005).

O grau de cristalinidade varia de acordo com o arranjo molecular, ramificações e regularidade das moléculas. Todas estas variáveis dependem dos parâmetros ao qual o polímero foi processado e resfriado. Quanto maior o grau de cristalinidade do PET, maiores serão sua resistência térmica e rigidez, menores serão a transparência e a resistência ao impacto (WIEBECK, 2005).

Examinando o que Wiebeck (2005) apresenta, constata-se que o grau de cristalinidade é o ponto-chave das propriedades do PET, pois todas as características do mesmo estão diretamente ligadas a este fator.

Para se obter um PET completamente amorfo ou com baixo grau de cristalinidade, o resfriamento deve ser rápido, que é o que normalmente acontece quando o polímero é extrudado ou injetado. Quando o resfriamento é lento, ocorre a cristalização, dando origem a um polímero semicristalino (WIEBECK, 2005). A cristalização pode ser de duas maneiras: térmica (não orientada) ou induzida por tensão (orientada). (ABIPET,2013)

Comparando os três arranjos moleculares do PET, os produtos obtidos apresentam características distintas. O polímero amorfo, em relação aos demais, apresenta a menor resistência mecânica e térmica, a menor rigidez e o menor módulo de elasticidade e também é de difícil processamento, devido ao seu alongamento à

ruptura, e possui alta permeabilidade aos gases. As características do PET orientado são superiores as demais, possuindo alta resistência mecânica e ao impacto e baixa permeabilidade aos gases. Quando o polímero é cristalizado termicamente, suas propriedades são intermediárias, se comparadas as outras formas de cristalização (WIEBECK, 2005).

No estudo desenvolvido por Mancini (2004), constatou-se que as garrafas PET apresentam baixo grau de cristalinidade, normalmente variando entre 15 e 25% e raramente ultrapassando o valor de 30%.

Com base nestas afirmações, observa-se que o tempo de resfriamento também é um fator determinante nas características do produto final. Deste modo, não se pode comparar produtos fabricados com diferentes parâmetros de processamento, se o tempo de resfriamento não for semelhante.

2.3 RECICLAGEM

Dentre as alternativas para aumentar o ciclo de vida de materiais, a reciclagem e a reutilização possuem destaque. O que diferencia uma da outra é que na reciclagem o material pós-consumo é reprocessado, enquanto que, na reutilização, o material é somente readaptado ou redirecionado a outro uso, diferente do seu objetivo inicial. Este é um dos motivos da reciclagem ter maior interesse industrial que a reutilização, pois permite a fabricação de uma gama muito maior de produtos, com valor agregado mais elevado. Neste tópico será abordada a importância da reciclagem de PET, bem como as formas de realizar tal processo.

Entretanto, a reciclagem do PET enfrenta algumas dificuldades. Para Santos (2004), estas dificuldades vão desde fatores como a falta de logística para fornecimento das matérias-primas e a elevada contaminação do material pós-consumo, até o preço baixo da resina virgem.

Mancini (1998), diz que, além destas dificuldades, existe ainda a falta de confiança dos consumidores em relação às propriedades dos produtos reciclados. O autor afirma também que a falta de matéria prima não é uma dificuldade no processo de reciclagem, visto que corresponde a uma parte significativa dos resíduos sólidos urbanos.

Apesar de todas estas dificuldades, dados apresentados pela ABIPET em 2013, mostraram um crescimento anual na taxa de reciclagem do PET. Santos (2004) também aponta para um crescimento do índice de reciclagem superior ao aumento de vendas da resina virgem.

Certamente, se houvessem parcerias entre o poder público, empresas recicladoras e coletores de recicláveis, as dificuldades da reciclagem de PET (e outros materiais) poderiam ser minimizadas, permitindo aumento ainda maior nos índices de reciclagem no Brasil.

Os métodos de reciclagem de PET podem ser classificados em 3 categorias: Reciclagem Energética, Reciclagem Química e Reciclagem Mecânica (ROMÃO et al., 2009; SPINACÉ, 2005). O tipo de reciclagem adotado depende do produto final desejado, devendo ser tomados todos os cuidados, em cada caso, para minimizar os riscos e problemas existentes.

2.3.1 Reciclagem Energética

O principal processo de reciclagem energética é a incineração, que é um processo de combustão controlada, visando a transformação do calor gerado em energia elétrica ou na obtenção de vapor. O poder calorífico de uma mistura de lixo urbano é de aproximadamente 9000 BTU/kg, mas parcelas específicas de plásticos podem apresentar poder calorífico de até 42000 BTU/kg. Além da geração de energia, a vantagem do processo é a redução do volume destes materiais e a redução no consumo de outros combustíveis, tais como derivados do petróleo e madeira (FORLIN, 2002).

Para os polímeros, como o PET, o processo de incineração consiste em queimar os materiais com a presença de oxigênio, entretanto, esta queima apresenta muitas desvantagens, pois, pode produzir poluentes como hidrocarbonetos leves, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, compostos clorados, dioxinas e outras toxinas. (PINTO, 1999; WILLIAMS, 1997; BOCKHORN et al, 1998; FORLIN, 2002).

Por conta desses compostos poluentes formados, é necessário haver um controle rigoroso dos gases emitidos e também dos resíduos sólidos e líquidos gerados na reciclagem energética. É neste controle que se encontra o ponto crítico

da reciclagem, pois encarece muito o processo (FORLIN, 2002; BOCKHORN, 1998; WILLIAMS, 1997).

Com isso, observa-se que, para os polímeros em geral, o custo envolvido no processo devido aos poluentes gerados é uma grande dificuldade que bloqueia o uso desta forma de reciclagem, apesar do grande potencial energético dos materiais em questão.

No caso do PET, Alves et al. (2012) constataram que garrafas pós-consumo possuem um potencial energético elevado e o índice de poluição gerado pela queima é baixo.

Porém, como a separação do PET de todos os outros compostos presentes no lixo necessitaria de vários outros processos, o processo de reciclagem energética apenas de PET se tornaria muito mais caro, inviabilizando o processo.

2.3.2 Reciclagem Química

A reciclagem química de polímeros consiste na despolimerização total, formando monômeros, ou parcial, formando oligômeros.

Um dos métodos mais comuns de reciclagem química é a solvólise, que compreende as reações de hidrólise, glicólise e metanólise (PASZUN, 1997; SPINACÉ, 2005; AWAJA, 2005; CURTI, 2006; ROSMANINHO et al, 2009). Spinacé (2005) também acrescenta alguns processos térmicos, como pirólise e gaseificação, ao grupo de reciclagem química.

A hidrólise consiste na reação de um polímero com excesso de água, juntamente com um catalisador, em altas temperaturas. A hidrólise do PET, por exemplo, leva à formação do etileno glicol e do ácido tereftálico, que são os compostos formadores deste polímero e podem ser usados para produzir o PET novamente (SPINACÉ, 2005; PASZUN, 1997).

Já a glicólise é realizada quando há excesso de etileno glicol, dando origem a uma reação de transesterificação, cujo produto formado de maior interesse é o oligômero de tereftalato de bis-hidroxietila (SPINACÉ, 2005; PASZUN, 1997).

Na reação de metanólise, que ocorre com excesso de metanol, o PET deve ser fundido e adicionado ao metanol com um catalisador básico ou ácido, seguido de aquecimento até 160-240 °C por uma hora e sob pressão entre 2,03 e 7,09 MPa. O

principal produto obtido é o tereftalato de dimetila, mas também é possível obter os monômeros de origem do PET (SPINACÉ, 2005; PASZUN, 1997).

Apesar destas reações serem desejadas na reciclagem química, existem situações onde são prejudiciais. Na reciclagem mecânica, por exemplo, a quebra das cadeias (degradação) é indesejada e é também uma das maiores dificuldades do processo. Por isso é importante conhecer estas reações, para que sejam tomadas medidas adequadas visando a minimização da ocorrência das mesmas.

Na pirólise ocorre a decomposição térmica das cadeias poliméricas, sob uma atmosfera inerte, podendo dar origem a gases leves, óleos e outros compostos, mas apresenta elevado consumo energético e dificuldades quando existe uma variedade elevada de compostos e impurezas, devido à dificuldade de posterior separação (SPINACÉ, 2005). Ainda assim, este processo é visto como uma boa alternativa ao processo de reciclagem química, pois gera menos poluentes que a incineração e os produtos obtidos têm maior valor agregado (FORLIN, 2002; PINTO, 1999; SPINACÉ, 2005; WILLIAMS, 1997; BOCKHORN, 1998).

O processo de gaseificação consiste na ocorrência simultânea da pirólise e da combustão, pois ocorre em atmosfera com insuficiência de oxigênio para a combustão completa e na presença de vapor de água, formando como principais produtos o monóxido de carbono e o hidrogênio gasoso, além do negro de fumo, que possui diversas aplicações na indústria (SPINACÉ, 2005).

Para Paszun (1997), a grande vantagem da reciclagem química é a variedade de produtos que podem ser obtidos, tais como monômeros, resinas e aditivos. Entretanto, Awaja (2005) afirma que a maior desvantagem da reciclagem química, quando comparada com a reciclagem mecânica, é o custo.

A reciclagem química é uma boa alternativa para o PET que não pode mais ser reprocessado pela reciclagem mecânica. Além disso, não produz tantos poluentes quanto a reciclagem energética e os produtos obtidos possuem valor comercial.

2.3.3 Reciclagem Mecânica

É o processo de reciclagem mais usado no Brasil (MANCINI, 2006; ROMÃO et al, 2009). Nele, o material passa por uma sequência de etapas para que possa ser reprocessado, dando origem a novos produtos. Podem ocorrer variações nas etapas

para os diferentes tipos de polímeros, mas a sequência, em geral, é separação, moagem, lavagem, secagem e o reprocessamento (SPINACÉ, 2005).

2.3.3.1 Separação

Consiste em retirar as impurezas e classificar os diferentes tipos de polímeros. O processo pode ser manual, seja pelo uso dos símbolos dos produtos ou por testes simples (odor, chama), ou, automatizado, onde a separação ocorre pela diferença de densidade (SPINACÉ, 2005).

No caso do PET, a separação por densidade apresenta dificuldades quando há presença de policloreto de vinila - PVC, pois estes possuem densidades muito semelhantes. Além disso, a presença de PVC promove a degradação do PET por ser um catalisador da reação de hidrólise (SPINACÉ, 2005).

Nesta etapa são removidas as impurezas sólidas que estão misturadas ao PET. A presença destas impurezas pode prejudicar a qualidade do produto final, seja pela não homogeneidade do material ou pela degradação causada por elas.

2.3.3.2 Moagem

Consiste em moer o material para reduzir o tamanho das partículas. A forma desejada é de *pellets*, pois permite melhor disposição das partículas nos equipamentos de reprocessamento. As partículas também são peneiradas para promover a uniformidade dimensional, que permite, posteriormente, a fusão homogênea do material (SPINACÉ, 2005).

2.3.3.3 Lavagem

A lavagem também é uma etapa de remoção de impurezas, cujo foco é a remoção daquelas que estão presas à superfície do material. A lavagem é realizada em tanques, utilizando água com detergente aquecidos. Ademais, é necessário remover todo o detergente residual (SPINACÉ, 2005).

Mancini (2009) propôs também a aplicação de um processo chamado de lavagem química na reciclagem do PET. Neste processo, o PET é lavado com solução 5M de hidróxido de sódio a 90 °C. Conforme o próprio autor observa, este processo é capaz de remover diversas impurezas que não são removidas no processo comum. Entretanto, devido ao ataque químico, a lavagem química contribui para a degradação do material.

A lavagem, assim como a separação, é outra etapa crítica do processo de reciclagem, pois se realizada de forma incorreta pode prejudicar a qualidade do produto final, devido a degradação causada por impurezas.

2.3.3.4 Secagem

No caso do PET, é um processo muito importante, pois a água presente no material pode degradá-lo a altas temperaturas. O detergente residual, se existir, acelera ainda mais o processo de degradação (SPINACÉ, 2005).

Spinacé (2005) e Awaja (2005) concordam que o teor máximo de água no PET não pode ser superior a 0,02% em massa.

Awaja (2005) diz que as condições de secagem do PET variam na faixa de temperatura de 140-170°C, com tempo de secagem entre 3h e 7h. Porém, Ferreira (2011) secou o PET a 120 °C por 4h, numa estufa com circulação forçada de ar e obteve resultados satisfatórios.

Como pode ser observado, existem diversas condições que podem ser aplicadas na etapa de secagem.

Em equipamentos que não alteram a pressão, utilizando-se temperaturas acima de 100°C e secando por tempo suficiente, pode-se atingir resultados satisfatórios, já que a água evapora nesta temperatura. Quanto maior a temperatura, menor pode ser o tempo de secagem, mas, temperaturas muito elevadas podem causar degradação do material.

2.3.3.5 Processamento

Por fim, após todas as etapas de preparação, o material pode, então, ser processado para produzir um novo produto.

Os processos usualmente empregados são a extrusão e a injeção, que podem ser seguidos pela termoformagem (SPINACÉ, 2005).

Existem certas características que o PET das garrafas usadas precisa ter para que se atinja uma reciclagem satisfatória. Essas características estão apresentadas no quadro 2.

Teor de água	< 0,02% em massa
Teor de corantes	< 10 ppm
Teor de metais	< 3 ppm
Teor de PVC	< 50 ppm
Teor de Poliolefinas	< 10 ppm

Quadro 2- Características mínimas necessárias para a reciclagem do PET

Fonte: adaptado de Awaja, 2005.

Para garantir essas características, é fundamental que os processos de separação, lavagem e secagem sejam realizados corretamente. A presença destes e outros contaminantes pode levar a degradação do PET, através de reações como a hidrólise, que é causada pela presença de água e catalisada por compostos ácidos ou básicos.

Com relação aos corantes, a presença dos mesmos pode comprometer a homogeneidade de coloração do produto final (AWAJA, 2005). Por conta disso, as garrafas devem ser separadas por cor antes de serem recicladas.

2.4 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DEGRADAÇÃO

Para se utilizar adequadamente um material que passou por um processo de reciclagem é de fundamental importância conhecer as suas propriedades, tais como grau de cristalinidade e resistência mecânica. Com base nessas informações, é possível determinar se o processo de reciclagem alterou ou não as características do material.

Para a determinação das propriedades do material podem ser realizados ensaios mecânicos, como o ensaio de tração, análises de microestrutura, de degradação, entre outros. Essas técnicas permitem determinar o comportamento do PET, antes e após a reciclagem, sendo possível assim, comparar e avaliar as alterações ocorridas.

2.4.1 Comportamento Mecânico do PET

O ensaio de tração é a técnica mais utilizada para determinar as características mecânicas dos polímeros, pois determina parâmetros como: tensão e deformação de escoamento, módulo de Young ou de elasticidade, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura e tenacidade (WIEBECK,2005). Essas propriedades são fortemente sensíveis à temperatura e a química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos) (CALLISTER, 2008).

No ensaio de tração, o corpo de prova é submetido a um esforço que promove uma deformação no material até a sua ruptura. O material é preso na máquina e sofre um esforço crescente na direção axial. As deformações são medidas por um aparelho denominado extensômetro (SOUZA,1982).

A carga aplicada durante o ensaio é registrada juntamente com as deformações sofridas pelo material (SOUZA,1982). A tensão é calculada através da razão entre a carga e a área da seção transversal do corpo de prova (CANEVAROLO,2002). Com estes valores, a máquina traça uma curva denominada tensão-deformação (SOUZA,1982).

Os polímeros apresentam três comportamentos diferentes de tensão-deformação, como mostra a Figura 1.

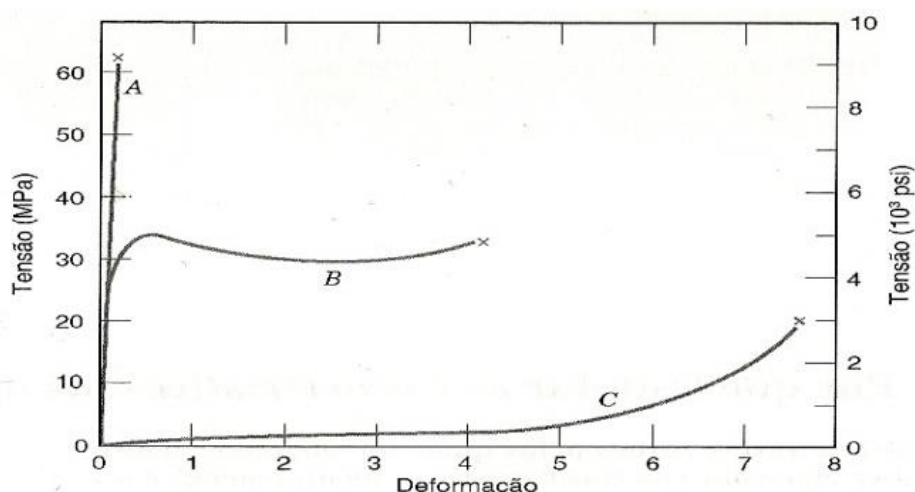


Figura 1- Comportamento de tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C)
 Fonte: Callister, 2008.

Um polímero frágil, quando submetido a um ensaio de tração, fratura-se com quase nenhuma deformação plástica, apresentando como curva característica uma

semelhante a curva A da Figura 1. A curva B ilustra o comportamento de um polímero plástico que apresenta deformação elástica seguida de deformação plástica e sua ruptura. Os polímeros denominados elastômeros apresentam um comportamento totalmente elástico e são representados pela curva C (Callister,2008).

O PET apresenta comportamento semelhante a curva B. Entretanto, devido ao processo de degradação e aumento de cristalinidade na reciclagem, este comportamento gradativamente se aproxima da curva A.

2.4.2 Avaliação Da Degradação Do PET – Método De Pohl

Quando o PET é aquecido, acima da sua temperatura de transição vítrea e próximo da temperatura de fusão, na presença de água, ele sofre uma degradação denominada hidrólise (SPINACÉ, 2001). Esta degradação resulta na formação de grupos carboxílicos (AWAJA, 2005).

Wiebeck (1947) afirma que a degradação térmica reduz o comprimento da cadeia do PET, provocando a formação de oligômeros juntamente com a geração de acetaldeídos.

Uma forma de determinar o grau de degradação de uma amostra é medindo o número de grupos carboxílicos presentes (AWAJA, 2005). Um dos métodos que pode ser utilizado para esta determinação é o método de Pohl (POHL, 1954).

O método de Pohl consiste em moer o PET e dissolvê-lo em álcool benzílico quente. Em seguida, diluir a solução com clorofórmio e titular com uma solução padrão de hidróxido de sódio em álcool benzílico (POHL, 1954).

Mancini (1998) usou o método de Pohl para analisar a degradação de amostras de PET reciclado. Ele observou que, a cada nova reciclagem, o número de grupos terminais carboxílicos aumentava. Da primeira reciclagem até a quinta, a quantidade de grupos carboxílicos aumentou 300%. O autor atribuiu este resultado às passagens do material por moinho, extrusora e injetora, durante o processo de reciclagem, indicando que o material perdeu peso molecular com a quebra da sua cadeia.

Spinacé (2001) realizou o mesmo procedimento e também obteve resultados que mostraram que, a cada nova reciclagem, o número de grupo carboxílicos aumentava, indicando a degradação.

Neste trabalho, este teste foi importante para determinar o grau de degradação das amostras recicladas. A presença de contaminantes pode também causar degradação e, por este motivo, é necessário que estes fatores sejam eliminados. Assim, os resultados obtidos pelo método de Pohl mostraram como o processo de termoformagem por compressão interfere na degradação.

2.4.3 Aspectos Microestruturais do PET

A microestrutura do PET pode ser analisada através do uso do Microscópio eletrônico de varredura (MEV), que é um equipamento utilizado para observar e caracterizar a morfologia de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. É um dos equipamentos mais versáteis disponível para análise de microestrutura dos materiais (DEDAVID, 2007).

Quando a amostra é analisada no MEV, o equipamento incide um feixe de elétrons para explorar a superfície. O sinal é transmitido a uma tela catódica que está sincronizada com o feixe. A imagem é resultante de uma interação entre o feixe incidente com a amostra analisada e, assim, pode apresentar diferentes características (DEDAVID, 2007).

Marconcini (2006), Wellen (2007) e Curti (2006) utilizaram esta técnica para observar a microestrutura do PET e blendas de PET. Eles observaram a adesão de outros polímeros na estrutura do PET e como isto ocorria microscopicamente.

Para o propósito deste trabalho, o MEV permitiu também que fosse visualizada e como ocorreu a adesão das placas das amostras termoformadas.

3 METODOLOGIA

3.1 DELINEAMENTO

No tocante a sua natureza, a presente pesquisa caracteriza-se como aplicada, pois teve por objetivo avaliar a viabilidade da reciclagem do PET via termoformagem por compressão.

Do ponto de vista da abordagem do problema, a pesquisa é quantitativa, pois faz uso de ferramentas de quantificação, como a estatística, para avaliar as hipóteses propostas.

O presente projeto qualifica-se como exploratório e explicativo, devido ao fato de investigar diversos aspectos sobre o problema, tendo como a finalidade de explicar a influência da reciclagem por termoformagem no produto final.

Este trabalho é experimental porque foram realizadas alterações em determinados parâmetros para análise das modificações ocorridas no produto, com base no estudo prévio do assunto, a partir da literatura.

3.2 LOCAL, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A seguir serão apresentados os materiais e equipamentos que foram utilizados, bem como o local onde se encontram.

- Laboratório de Conformação
 - Forno elétrico HAS 15 kWh.

- Laboratório de Fundição
 - Prensa com molas;

- Laboratório de Metalografia
 - MEV, modelo TESCAN VEGA 3.

- Laboratório de Ensaios destrutivos e não destrutivos
 - Máquina universal de ensaios EMIC DL 10000.

- Laboratório de Química Orgânica
 - Micropipeta Kasvi K1-10A;
 - Erlenmeyer;
 - Béquer 80 ml;
 - Balão volumétrico 500 ml;
 - Balão 250 ml;
 - Álcool benzílico;
 - Hidróxido de sódio;
 - Clorofórmio;
 - Fenolftaleína.
 - Condensador
 - Pipeta Pasteur 3 mL

3.3 DADOS

3.3.1 Coleta de dados

As garrafas PET pós-consumo, que serviram de matéria-prima, foram obtidas na comunidade.

3.3.2 Análise

Para as amostras processadas com diferentes valores de pressão e temperatura, a análise dos dados foi feita estatisticamente mediante planejamento fatorial 2^k , utilizando software Minitab, versão 17.3.1.0 - 2016, que é um programa para realização de estudos estatísticos.

O planejamento fatorial foi realizado utilizando como valores centrais a temperatura de 190°C, e pressão de 26,331 MPa. Os demais valores de temperatura utilizados, (-) e (+), foram 180 e 200 °C, respectivamente. Para pressão, os outros valores utilizados foram de 16,382 MPa (-) e 41,609 MPa (+).

As condições utilizadas para a confecção de cada amostra, estão demonstradas no quadro 3.

Amostra	Pressão	Temperatura
1	+	-
2	-	-
3	Central	
4	+	+
5	-	+

Quadro 3- Planejamento fatorial para interação entre temperatura e pressão

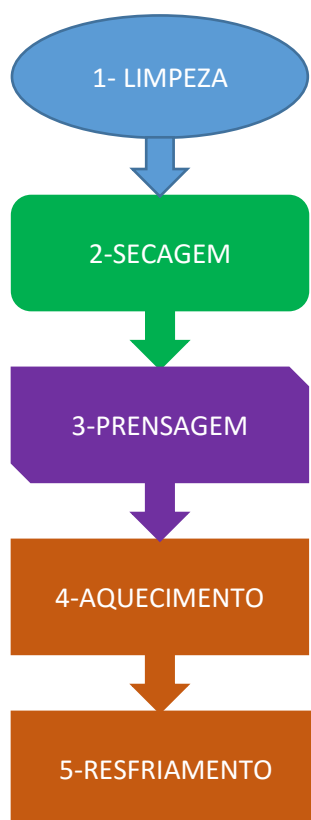
A partir das informações presentes no Quadro 3 e dos resultados obtidos experimentalmente, a análise estatística forneceu a influência dos parâmetros pressão e temperatura nos resultados, a relação entre eles e também quais parâmetros são os mais adequados para o processo proposto.

3.3.3 Produto

O produto desta pesquisa é a análise do método de reciclagem, termoformagem por compressão. Foram investigados os melhores parâmetros de pressão e temperatura para realização desta forma de processamento do PET.

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras segue como o demonstrado no esquema 1, e tem como característica cinco etapas principais.



Esquema 1- Escopo da preparação das amostras

A primeira etapa, ilustrada no Esquema 2, é caracterizada pela limpeza das garrafas PET, a fim de garantir que todos os contaminantes que causam algum tipo de degradação possam ser eliminados. Compreende na retirada dos rótulos, limpeza com água e sabão, corte e limpeza com álcool 99,9%.



Esquema 2- Etapa 1 de preparação das amostras- limpeza das garrafas

O passo de limpeza com água e sabão tem a finalidade de remover sujeiras grosseiras e resíduos que possam conter nas garrafas. Posteriormente é realizado o corte do tamanho dos moldes, e para finalizar as garrafas são limpas com álcool 99,9% para retirada completa de sujidades e cola dos rótulos e assim garantir a limpeza.

A segunda etapa (Esquema 3) consiste em eliminar a água presente nas placas de PET. As amostras são secas em estufa por 6 horas a 105 °C, resfriadas à temperatura ambiente e em seguida armazenadas em dessecador.



Esquema 3- Etapa de eliminação da água

A prensagem (esquema 4) ocorreu com três guias de larguras diferentes para ajustar a pressão do sistema. As placas foram envoltas com papel alumínio e colocadas na prensa. As bordas de cada amostra que excederam as dimensões das guias foram removidas cuidadosamente com o uso de um estilete.



Esquema 4- Passos para a prensagem do material

Em seguida, a prensa foi aquecida durante 4 horas de acordo com a temperatura (180, 190 e 200 °C) utilizada para cada amostra. Ao final, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para caracterização mecânica das amostras foram realizados ensaios de tração para amostras produzidas com todas as diferentes condições de temperatura e pressão de fabricação.

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento EMIC DL 10000, fixadas nas garras do equipamento e tracionadas como na Figura 2.



Figura 2- Momento do ensaio de tração das amostras de PET

A velocidade de avanço do equipamento foi de 10mm/min. A dimensão das amostras eram de aproximadamente 15 cm de comprimento total, com largura e espessura variando de amostra para amostra.

3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

O método de Pohl foi realizado de acordo com a metodologia desenvolvida por Pohl, para verificar a degradação (análise de grupos terminais). As amostras de PET foram cortadas nos menores tamanho possíveis e pesadas em valores aproximados de 0,07 a 0,1g. Em seguida, o PET foi diluído com álcool benzílico em um balão volumétrico e aquecido a 190°C em uma manta de aquecimento. Devido ao ponto de ebulição do álcool ser próximo ao valor necessário para a diluição, foram tomadas algumas medidas de segurança, como a utilização de fragmentos de porcelana e condensador, como mostrado nas Figura 3 e Figura 4.



Figura 3 - Solução com Pedacos de Porcelana



Figura 4 - Sistema de Aquecimento Montado

Após a diluição total do polímero, a solução foi resfriada e adicionado 10mL de clorofórmio e 5 mL de álcool benzílico. A solução então foi titulada com 0,1M de hidróxido de sódio em álcool benzílico previamente padronizada. Para a titulação utilizou-se uma micropipeta, devido as quantidades necessárias serem inferiores a $5\mu\text{L}$.

O mesmo procedimento foi realizado para as garrafas PET utilizadas para a fabricação das amostras. Dessa forma, foi possível analisar apenas a degradação ocorrida pelo processo de termoformagem.

3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A análise no MEV foi realizada com o objetivo de analisar a união entre as placas de PET. Para a análise, as amostras tiveram que ser cortadas em pedaços com tamanho de 5mm por 5mm. Estas amostras foram posicionadas no equipamento MEV, modelo TESCAN VEGA 3, em local apropriado e a análise foi realizada com tensão de aceleração de 5 kV.

4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

O Quadro 4 apresenta a nomenclatura utilizada para as condições de fabricação de cada amostra.

Nomenclatura	Condição	
	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)
+	41,609	200
-	16,382	180
Central	26,331	190

Quadro 4 – Nomenclatura das Condições de Fabricação das Amostras

4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração teve por objetivo encontrar a tensão máxima, σ_{max} , e tensão de escoamento (σ_{esc}) das amostras confeccionadas em diferentes condições. A Tabela 1 apresenta os valores médios destas propriedades de cada amostra.

Tabela 1 - Tensão Máxima e de Escoamento de Cada Condição Experimental

Condição	σ_{max} média (MPa)	Desvio padrão	σ_{esc} média (MPa)	Desvio padrão
P+T+	189,267	38,118	80,646	20,727
P-T+	109,567	35,805	76,285	6,405
P+T-	207,433	3,350	97,638	4,633
P-T-	113,200	4,309	86,920	0,517
Central	177,967	8,210	112,902	1,8019

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que a condição experimental P+T- apresentou maiores valores de σ_{max} e de σ_{esc} , indicando que esta condição possivelmente produziu amostras mais resistentes que as demais. Já as amostras confeccionadas nas condições P-T+, situação oposta das amostras com melhores resultados, apresentaram os menores valores tanto de σ_{max} quanto de σ_{esc} , caracterizando-as como as menos resistentes dentre as amostras ensaiadas.

A condição P-T+ para σ_{max} e a condição P+T+ tanto para σ_{max} quanto para σ_{esc} apresentaram altos valores de desvio-padrão, apontado para comportamentos mais aleatórios das amostras fabricadas nestas condições, provavelmente devido ao material ser um polímero reciclado.

O planejamento fatorial realizado com o teste de tração permitiu que fossem determinadas a influência de cada variável (P e T) e da interação entre elas no resultado final através do valor-p, com nível de confiança de 95% (Tabela 2).

Tabela 2 - Valor-p para cada Fator em Relação a Tensão Máxima e Tensão de Escoamento

Fator	Valor-p	
	Tensão Escoamento	Tensão Máxima
Temperatura	0,037	0,466
Pressão	0,219	0,000
Pressão*Temperatura	0,592	0,608

Com base no disposto na Tabela 2, observa-se que a temperatura de processamento tem influência significativa apenas na tensão de escoamento, enquanto que a pressão exercida sobre o material durante a fabricação somente interfere significativamente no valor de tensão máxima do produto final. Ainda, nota-se que a interação entre pressão e temperatura não influi significativamente na tensão de escoamento nem na tensão máxima do produto final.

O software Minitab também forneceu como resultado do planejamento fatorial duas equações relacionando a temperatura e a pressão de fabricação tanto com a tensão máxima quanto com a tensão de escoamento, conforme Figura 5 e Figura 6.

$$\begin{aligned} \text{Tensão max (MPa)} = & -11618 + 122,9 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) + 8,9 \text{ Pressão (MPa)} \\ & - 0,323 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) * \text{Temperatura } (^{\circ}\text{C}) \\ & - 0,0288 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) * \text{Pressão (MPa)} \end{aligned}$$

Figura 5 - Equação para Tensão Máxima

$$\begin{aligned} \text{Tensão escoamento (MPa)} = & -10058 + 107,3 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) + 2,69 \text{ Pressão (MPa)} \\ & - 0,2832 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) * \text{Temperatura } (^{\circ}\text{C}) \\ & - 0,0126 \text{ Temperatura } (^{\circ}\text{C}) * \text{Pressão (MPa)} \end{aligned}$$

Figura 6 - Equação para Tensão de Escoamento

Estas equações permitem predizer os valores de tensão máxima e de escoamento de um produto a partir da pressão e da temperatura ao qual será submetido.

Já as condições ótimas de fabricação para confecção de produtos com características estabelecidas, como, por exemplo, maior tensão máxima ou maior tensão de escoamento, podem ser facilmente determinadas pelos gráficos de

superfície de resposta (Figura 7 e Figura 8) confeccionados pelo Minitab a partir dos dados experimentais obtidos.

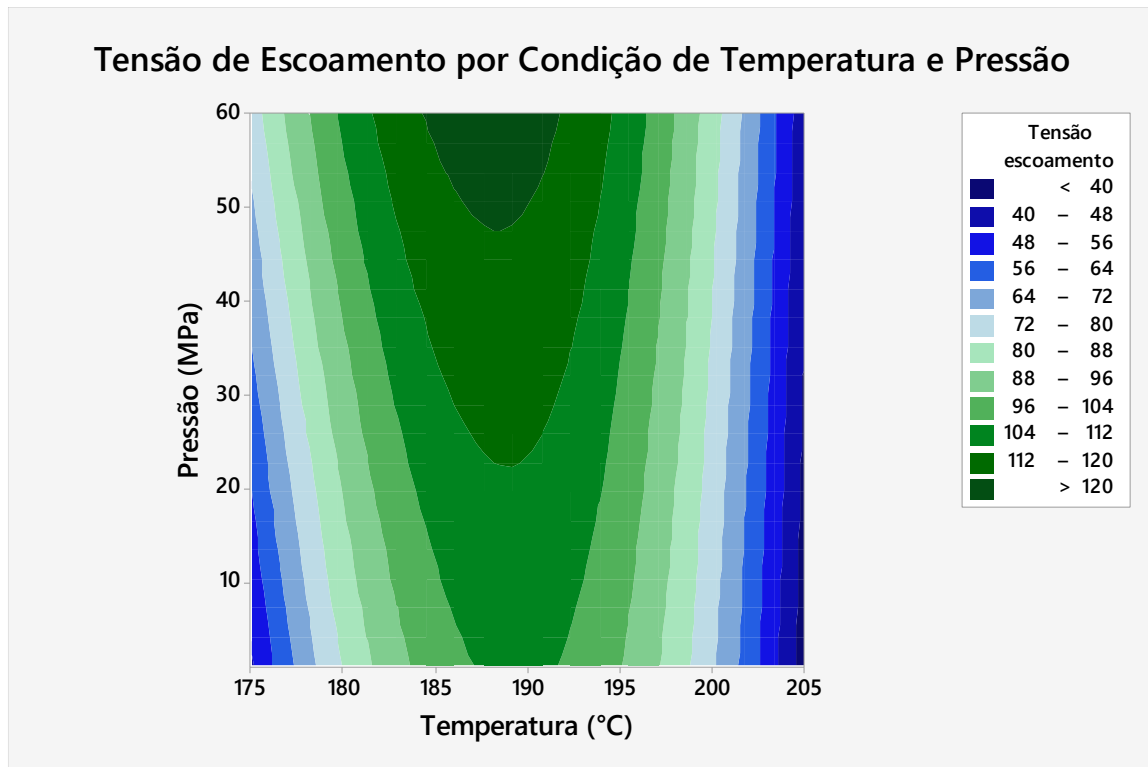


Figura 7 - Tensão de Escoamento por Condição de Temperatura e Pressão

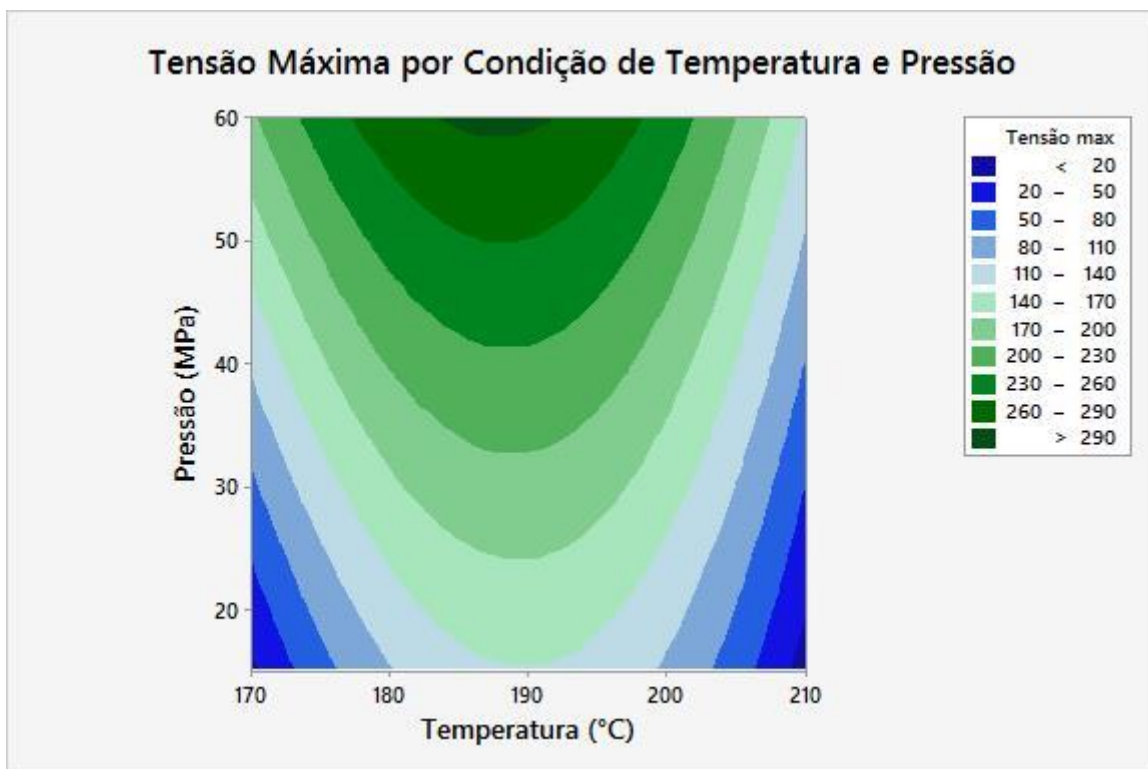


Figura 8 - Tensão Máxima por Condição de Temperatura e Pressão

Com base nas Figura 7 e Figura 8, observa-se que os maiores valores de tensão de escoamento e de tensão máxima podem ser obtidos fabricando-se o produto com temperaturas próximas a 190 °C e pressão de cerca de 60 MPa. Entretanto, por se tratar de um polímero, é preciso averiguar se estas condições não comprometerão a estrutura do material e, conseqüentemente, todas as suas propriedades.

4.2 MÉTODO DE POHL

O método de Pohl foi realizado com o objetivo de analisar a degradação que o processo de termoformagem provocou no polímero. Dessa forma, além da análise das amostras selecionadas, fragmento das garrafas de origem destas amostras também foram submetidas à análise.

Para a realização dos cálculos foi utilizada a equação (2),

$$\frac{\text{volume gasto na titulação (L)} \cdot 0,100218025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\text{massa da amostra de PET (g)}} = \text{número de equivalentes/g} \quad (2)$$

onde, 0,100218025 corresponde a molaridade do hidróxido de sódio em álcool benzílico, que foi preparado e padronizado para a análise.

As amostras que foram analisadas por este método são as de número 1- (P+) (T-), e número 5- (P-) (T+), que foram as que tiveram os maiores e menores valores de tensão máxima no ensaio de tração, respectivamente, além da amostra central, que corresponde a amostra 3. Todos os valores estão dispostos na Tabela 3, e as que apresentam a letra B junto com o número correspondem a garrafa de origem da amostra termoformada.

Tabela 3- Valores utilizados para os cálculos de degradação

Amostra	Massa (g)	Volume gasto titulação (µL)	Número de equivalentes/10 ⁶ g
1	0,0766	2	8,189419811
3	0,1099	2,5	13,08329307
5	0,0979	2	7,295215646
1B	0,0932	1,5	6,45180418
3B	0,0894	1	6,726041942
5B	0,0932	1,5	6,45180418

Entretanto, é necessário corrigir estes valores, devido à degradação ocorrida durante o aquecimento realizado na análise, conforme enunciado por Pohl (1954). Para este autor, o valor padrão de correção é 1,6 equivalentes/10⁶ g. Os resultados corrigidos estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4- Valores corrigidos de acordo com Pohl, 1954

Amostra	Número de equivalentes/10⁶ g	Corrigido de acordo com POHL/10⁶ g
1	8,189419811	6,589419811
3	13,08329307	11,48329307
5	7,295215646	5,695215646
1B	6,45180418	4,85180418
3B	6,726041942	5,126041942
5B	6,45180418	4,85180418

Pelos resultados obtidos, a amostra que apresentou maior degradação foi a amostra 3, seguida das amostras 1 e 5, respectivamente, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Variação do Número de Equivalentes/10⁶ g

Amostra	Variação do Número de Equivalentes/10⁶ g
1	1,73761563
3	6,35725113
5	0,843411465

Esta degradação ocorrida no processamento provavelmente foi causada pela combinação de esforços mecânicos, temperatura e agentes degradantes que atacam as cadeias poliméricas do PET e formam os grupos carboxílicos, que é o que normalmente ocorre na reciclagem mecânica do PET.

De acordo com estudo de Mancini (1998), o PET reciclado somente passou a ter perdas significativas em suas propriedades mecânicas quando o número de equivalentes foi superior a 120 equivalentes/10⁶ g, indicando que a reciclagem de PET via termoformagem por compressão não prejudicou as propriedades mecânicas do produto final.

4.3 ASPECTO MICROESTRUTURAL

A visualização das amostras no MEV teve o objetivo de analisar a adesão das placas de PET e assim comparar entre os diferentes tipos de amostras realizadas. A

análise foi realizada com apenas uma amostra de cada interação. Houve o descolamento de placas de algumas amostras durante o processo de corte realizado na preparação das amostras, indicando que não houve aderência entre as placas ou que esta era muito frágil e não suportou os esforços gerados neste processo.

Na Figura 9 estão duas imagens da amostra 1 (P+, T-), com magnitude de 80x, geradas pelo MEV que mostram a união de duas placas, já que houve descolamento das outras placas. As regiões destacadas em vermelho são as regiões identificadas como fronteira entre as placas.

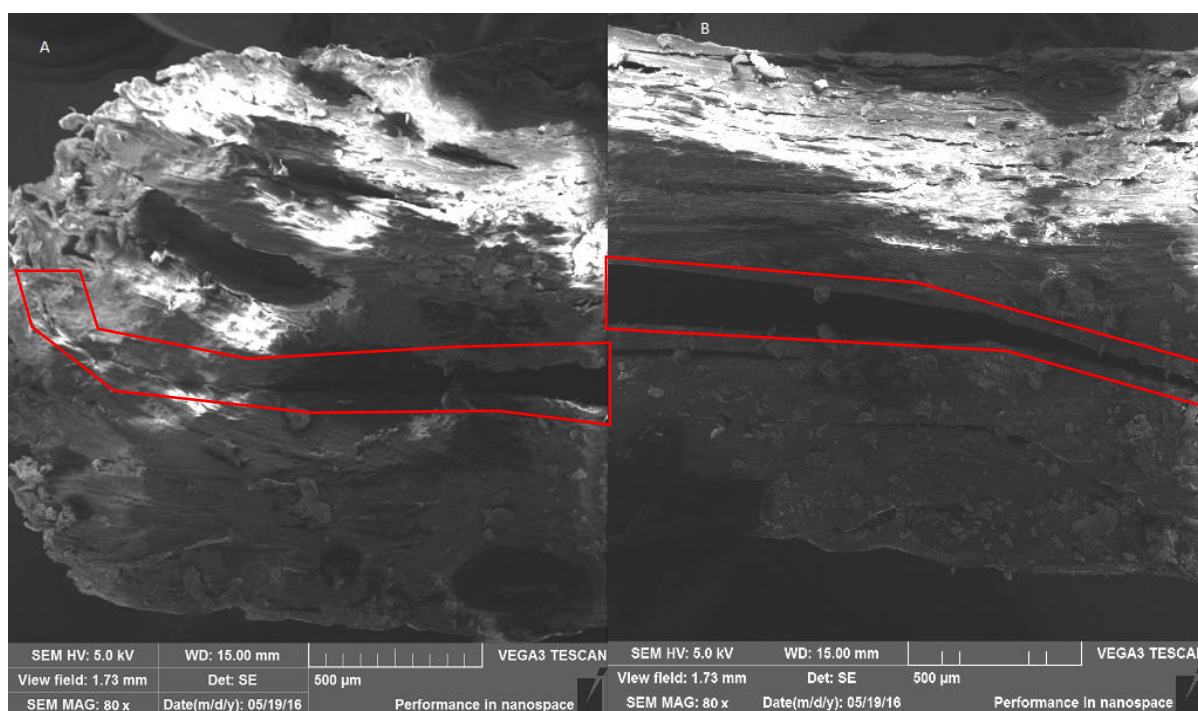


Figura 9- Amostra 1– (P +) (T-) no MEV, com magnitude de 80x.
A figura A mostra a região da borda e a figura B é referente ao centro da amostra

A Figura 9 traz duas imagens de regiões distintas da mesma amostra, onde é possível perceber que a união das placas ocorreu apenas na borda. Este fato é comprovado pela Figura 9A, onde, bem no início da imagem, não é possível distinguir os contornos das placas de PET. Observando a região central pela Figura 9B, percebe-se que as placas estão longe uma da outra e não aderiram.

A Figura 10 é da amostra 2 – (P -) (T-), com magnitude de 150x. Esta análise foi realizada com a união de 4 placas de PET, pois devido ao corte, as duas placas laterais soltaram-se. As regiões destacadas em vermelho são as regiões identificadas como fronteira entre as placas.

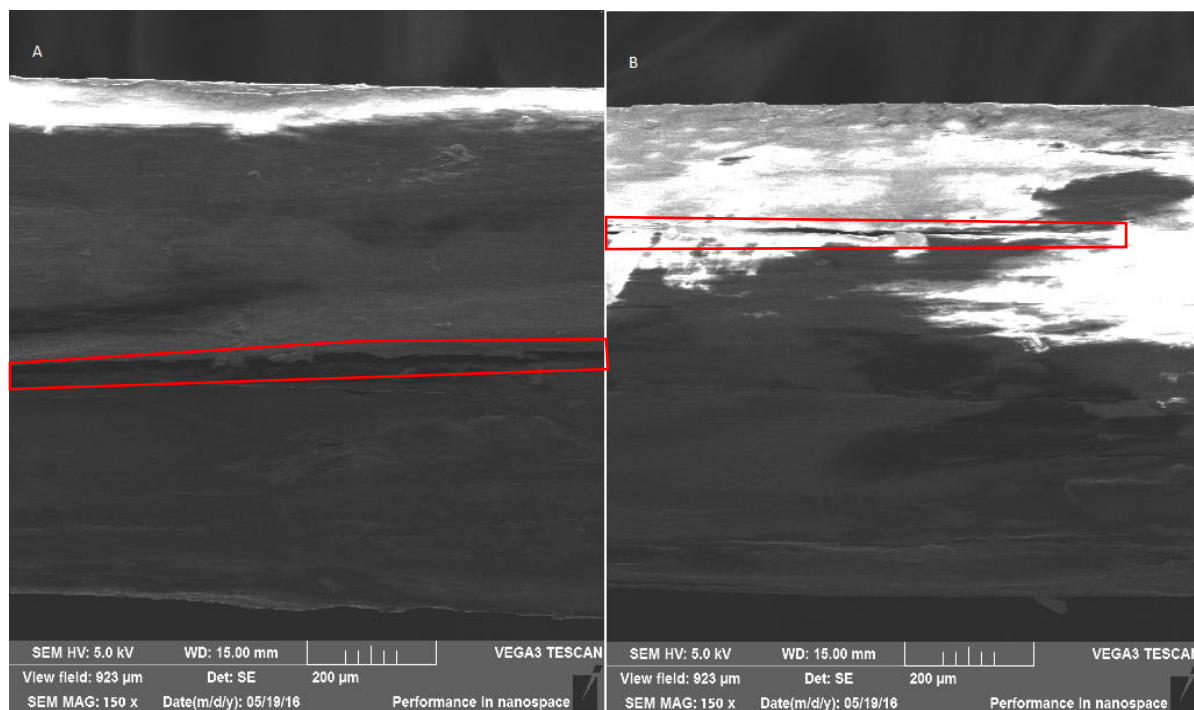


Figura 10- Amostra 2– (P -) (T-) no MEV, com magnitude de 150x.

A figura A mostra a região lateral direita e a figura B é a lateral esquerda.

Nesta amostra percebe-se a união e uma melhor adesão das placas, se comparada com a amostra 1. Na Figura 10A, observa-se que a região analisada é quase totalmente homogênea, exceto entre as placas centrais, onde é possível distinguir a fronteira destas placas. Devido a lamina e ao corte são perceptíveis algumas imperfeições deixadas na amostra, como os da Figura 10A, bem no centro da imagem.

A Figura 10B, que representa a borda da amostra, também apresentou predominância de homogeneidade, não permitindo a identificação de todas as placas. A região destacada em vermelho pode representar uma faixa de falta de aderência entre as placas ou a presença de uma bolha de ar, já que a pressão empregada nesta amostra foi a menor do estudo.

A amostra 3, denominada como central aos parâmetros de pressão e temperatura, é mostrada na Figura 11 e percebe-se que visualmente é a que teve melhor adesão entre as placas. A ampliação das imagens tem magnitude de 80x e as imperfeições e irregularidades observadas na superfície da amostra 3 são provavelmente devidas à natureza do corte e à lâmina utilizada.

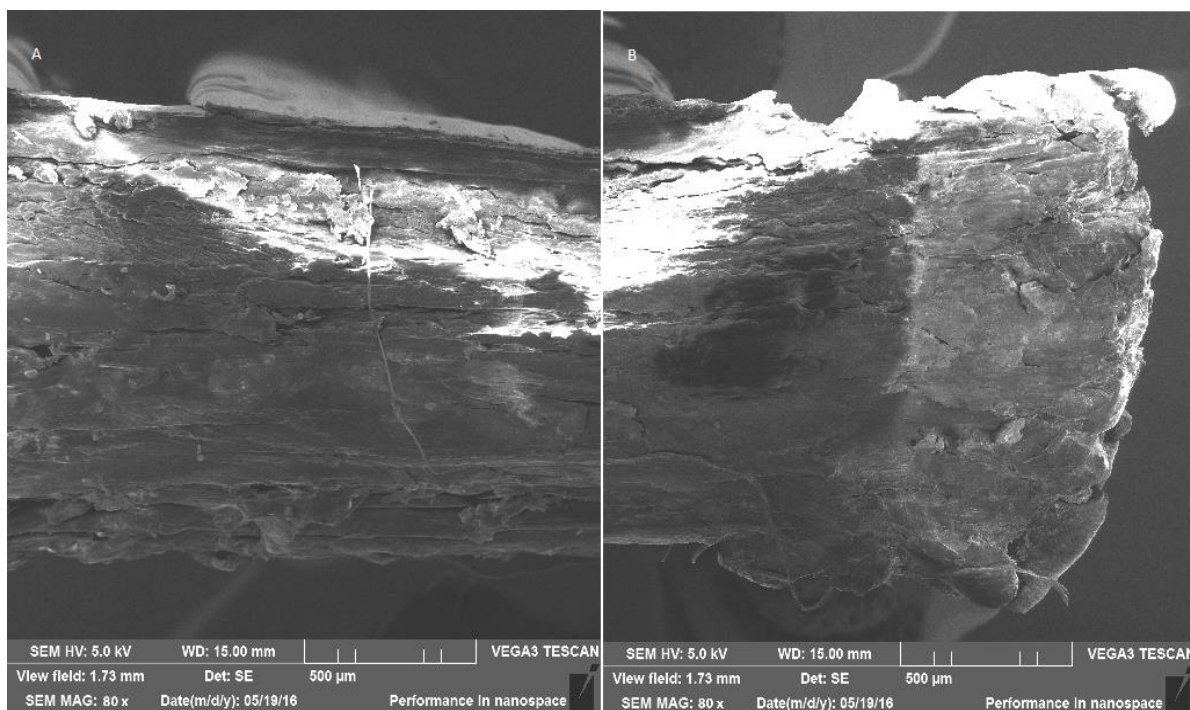


Figura 11- Amostra 3 – Central no MEV, com magnitude de 80x.

A figura A mostra a região central e a figura B é a borda.

Em toda a região analisada pelo MEV não foi observado nenhum distanciamento, bem como não é possível distinguir os limites e contornos das placas. Pelas imagens admite-se que as placas interagiram entre si e formaram um corpo só. É possível que a maior degradação ocorrida nesta amostra, conforme discutido no método de Pohl, tenha contribuído para a melhor adesão das placas desta amostra.

A amostra 4 (P +) (T+) foi analisada com a união de três placas e está demonstrada na Figura 12.

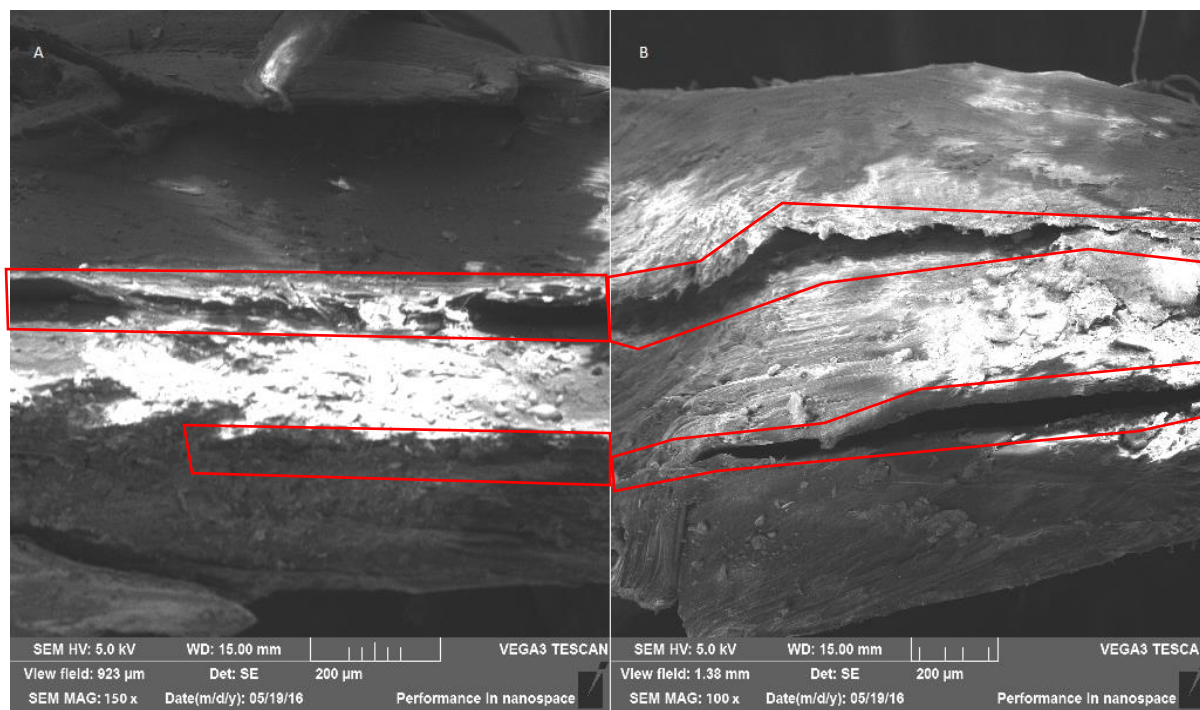


Figura 12 - Amostra 4 – (P +) (T+) no MEV, com magnitude de 150 e 100x.

A figura A mostra a região lateral direita e a figura B é a lateral esquerda.

Nas imagens da Figura 12, observa-se a irregularidade da estrutura da superfície resultante da lâmina e do corte. Nesta amostra, os contornos das placas estão bem definidos e possuem distância entre si, conforme regiões destacadas em vermelho. A adesão entre as placas ocorreu apenas em alguns locais, mas a predominância é a não união.

Apesar de ter sido fabricada com os maiores valores de pressão e temperatura, a amostra 12 apresentou menor aderência do que a amostra 10, diferente do esperado, e comportamento semelhante à amostra 9, cuja única diferença nas condições de fabricação foi a pressão, em relação a amostra 10.

A Figura 13 apresenta as imagens obtidas pelo MEV para a amostra 5, que foi submetida às condições de fabricação P- e T+. Devido ao corte, algumas placas descolaram-se da amostra, deixando-a com apenas duas placas.

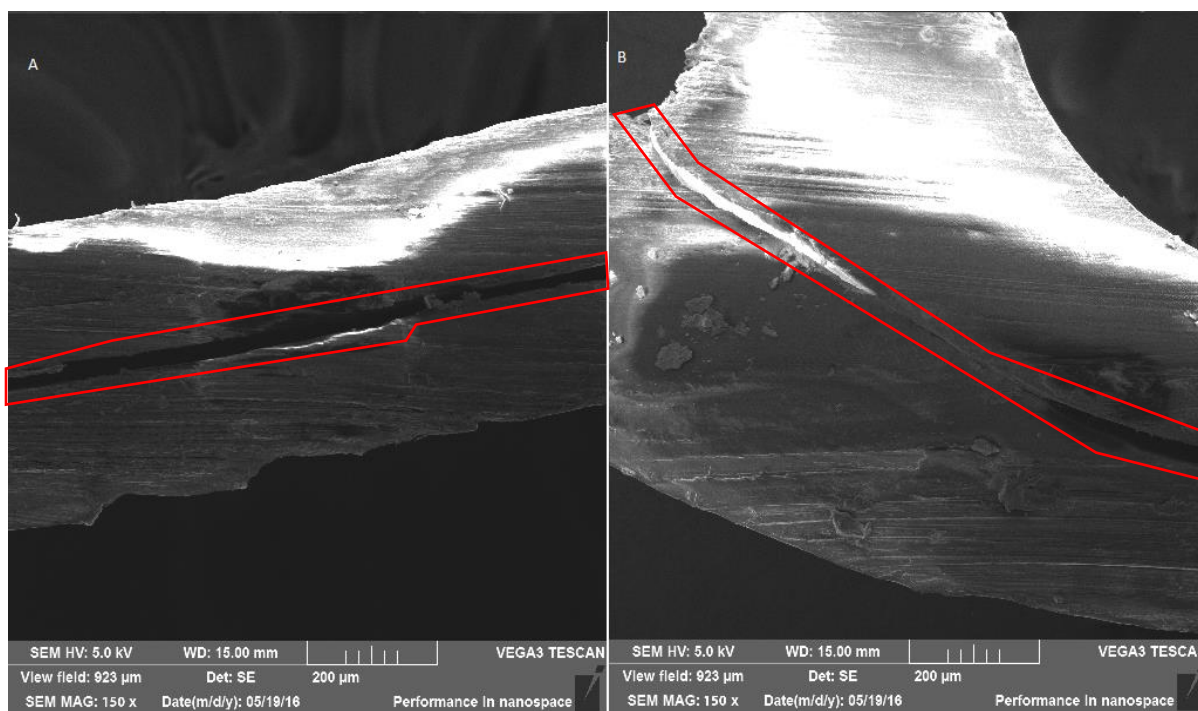


Figura 13- Amostra 5 – (P -) (T+) no MEV, com magnitude de 150x.

A figura A mostra a região central e a figura B é a borda.

A amostra 5 possui as mesmas características da amostra 1, onde a adesão entre as placas ocorreu na borda da amostra. A região central está mais caracterizada pelo distanciamento entre as placas.

A análise no MEV não apontou nenhuma tendência de adesão das placas em relação aos fatores de pressão e temperatura. Entretanto, a amostra central (amostra 3) apresentou ótimos resultados de aderência e a amostra 2 apresentou algumas regiões bem homogêneas também.

É necessário um estudo mais aprofundado a respeito deste assunto para precisar melhor a influência da pressão e temperatura na aderência das placas. Pode-se pesquisar também se a rugosidade da superfície da garrafa de origem interfere na aderência das placas.

5 CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado, conclui-se que as condições de temperatura e pressão do processo de reciclagem são determinantes para as propriedades do produto final. Pressões acima de 60 MPa e temperaturas de cerca 190°C possivelmente produzirão produtos com os maiores índices de tensão máxima e da tensão de escoamento. Entretanto, é necessário verificar se estas condições não afetarão a estrutura do PET, que pode acabar comprometendo todas as propriedades do produto final.

Com relação a degradação, em todos os casos houve um pequeno aumento no número de equivalentes do PET reciclado com relação ao PET das garrafas de origem das amostras, indicando que houve degradação devido ao processamento. Tal fato já era esperado, pois a reciclagem mecânica de polímeros sempre causa degradação.

Já na análise microestrutural, não foi possível encontrar uma relação lógica entre a aderência das placas e as condições de processamento. Entretanto, vale destacar que a amostra produzida com as condições definidas como centrais no experimento (temperatura de 190°C e pressão de 26,335 MPa) obteve resultados de aderência excelentes.

Assim sendo, a reciclagem de PET via termoformagem por compressão é viável em relação as características do produto final, mas deve ser realizada nas condições de pressão e temperatura adequadas às propriedades desejadas ao produto final, tomando-se sempre o cuidado de evitar condições que possam danificar a estrutura do PET, assim como evitar a presença de contaminantes na matéria prima durante o processamento.

6 REFERÊNCIAS

ALVES, J. O.; ZHUO, C.; LEVENDIS, Y. A.; TENÓRIO, J. A. S. Análise e controle dos hidrocarbonetos gerados na combustão dos resíduos de PET. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 9, n. 4, p. 279-283, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DO PET – ABIPET, 2013. Disponível em < <http://www.abipet.org.br/index.html>>.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p.1453–1477, 2005.

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, É. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825-1829, 2011.

BOCKHORN, H.; HENTSCHEI, J.; HORNING, A.; HORNING, U. Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste. **Chemical engineering science**, v.54, n.15 p. 3043-3051,1999.

BOCKHORN, H.; HORNING, A.; HORNING, U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 46, n. 1, p. 1-13, 1998.

CALLISTER JUNIOR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CRIPPA, Agnaldo. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.

CURTI, P. S.; RUVOLLO FILHO, A. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino: influência da velocidade

de agitação. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 4, p. 276-285, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

ERCHIQUI, F.; SOULI, M.; YEDDER, R. B. Nonisothermal Finite-Element Analysis of Thermoforming of Polyethylene terephthalate Sheet: Incomplete Effect of the Forming Stage. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, n.12, p. 2129 – 2144, 2007.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. de A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.

FREIRE, M. T. de A.; REYES, F. G. R; CASTLE, L. Estabilidade térmica de embalagens de poli (tereftalato de etileno (PET): determinação de Oligômeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 46-53, 1998.

MANCINI, S. D.; ALMEIDA, R. F.; MATOS, I. G. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 8, n. 2, 1998.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 69-73, 2004.

MANCINI, S. D.; SCHWARTZMANN, J. A. S.; NOGUEIRA, A. R; KAGOHARA, D. A.; ZANIN, M. Additional steps in mechanical recycling of PET. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 92-100, 2010.

MARCONCINI, J. M.; RUVOLO FILHO, A. Análise termodinâmica do comportamento mecânico na região elástica de blendas de poli (tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 323-331, 2006.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate). **American Chemical Society**, v.36, p. 1373-1383, 1997.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 39-55, 1999.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Pyrolysis of plastic wastes: 2. Effect of catalyst on product yield. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 57-71, 1999.

POHL, H. A. Determination of carboxyl end groups in polyester, polyethylene terephthalate. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1614-1616, 1954.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.; 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.

ROMÃO, W.; FRANCO, M.F.; CORILO, Y. E.; EBERLIN M. N.; SPINACÉ, M.; DE PAOLI, M. A. Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1849-1859, 2009.

ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA, G. L.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M.; MOURA, F. C. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1673-1676, 2009.

SANTOS, A. S. F; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 307-312, 2004.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**: fundamentos teóricos e práticos. 5. Ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1982.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 20–25, 2001.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M.; RABELLO, M. S. Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 202-211, 2009.

WELLEN, R. M. R ;RABELLO, M. S.Redução da Velocidade de Cristalização a Frio do PET na Presença de Poliestireno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 6-6, 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

WILLIAMS, E. A.; WILLIAMS, P. T. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40, p. 347-363, 1997.