

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE PET RAMIFICADO E DE SUAS
BLENDAS COM PET RECICLADO**

Lucas Del Prette

São Carlos

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE PET RAMIFICADO E DE SUAS
BLENDAS COM PET RECICLADO

Lucas Del Prette

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadora: Dra. Maria Zanin

Co-orientadora: Dra. Rosario E. S. Bretas

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D363cf

Del Prette, Lucas.

Caracterização físico-química de PET ramificado e de suas blendas com PET reciclado / Lucas Del Prette. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

120 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Polímeros. 2. PET (Polietileno tereftalato). 3. Degradação. 4. Propriedades reológicas. 5. Reciclagem de materiais poliméricos. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS DEL PRETTE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE MAIO DE 2004

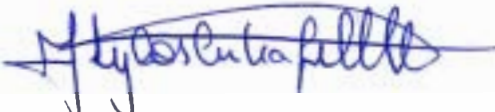
BANCA EXAMINADORA:




Prof. Dra. Maria Zanin
Orientadora, DEMA/UFSCAR



Prof. Dra. Rosario E. S. Bretas
Co-Orientadora. DEMA/UFSCAR



Prof. Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho
DEMA/UFSCar




Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini
UNESP-Sorocaba

APROVADO (HOMOLOGADO / REFERENDADO)
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO

Nº 503 / 10 DE 25 / 10 102010

SECRETARIA DO PPG-CEM



DEDICATÓRIA

A Deus,

Àqueles que marcaram minha vida:

Aos meus pais, Almir e Zilda.

A minha irmã, Giovana.

Sem cujo apoio, carinho e ensinamentos não teria conseguido chegar até aqui.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
(2001)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS DEL PRETTE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE MAIO DE 2004

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Maria Zanin
Orientadora, DEMA/UFSCAR

Profa. Dra. Rosario E. S. Bretãs
Co-Orientadora. DEMA/UFSCAR

Prof. Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho
DEMA/UFSCar

Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini
UNESP-Sorocaba

AGRADECIMENTOS

À Profa. Maria Zanin pela dedicação, apoio, orientação e amizade.

À Profa. Rosario Bretas pela importante contribuição em todo o trabalho e pelos momentos de convivência.

Aos meus colegas do 3R:nrr e do NRPP pelo ótimo ambiente de trabalho e companheirismo.

A Ruth, Amélia, Sandra, César, Cassiane, Marco Antônio, Glayton, Farah, Cibele, Lilia, Carlos, Alessandra, Lucineide e Ueki pelas discussões e treinamentos.

Ao grupo Rhodia-ster pelo fornecimento das resinas usadas no trabalho, nas pessoas do César Mariano e Fábio Lamon.

À Renata Morisco, pela ajuda em uma importante parte do trabalho.

Ao Prof. Gilberto do DQ/UFSCar, pelas análises de RMN.

Ao Prof. Amadeu pelo incentivo para a participação nos projetos de reciclagem.

Ao Prof. Elias, pelo uso da extrusora dupla rosca.

Aos técnicos Carlinhos, Lourival e Mário pela ajuda durante os ensaios realizados.

Ao pessoal do GEMA, Caio, Mário, Sérgio e aos Profs. Leandro e Gregolin pelas discussões sobre temas de tecnologia e administração.

Aos meus amigos André e Luiz Bereta, pelos projetos de Gestão Ambiental e Copa Universitário.

Ao Juliano, Aranha, Lísias, Danilo e Márcio, pelos acirrados jogos de basquete.

Ao Pingo pelas corridas matutinas.

À CAPES pelo fomento ao projeto.

RESUMO

A crescente preocupação com a gestão de resíduos sólidos, observada na última década, em virtude de sua enorme quantidade e impacto ambiental, tem motivado a busca por processos de reciclagem, onde estes resíduos podem ser reprocessados de modo a gerarem novos produtos, ampliando o ciclo dos materiais e energia neles contidos. Especial atenção tem sido dada para a reciclagem do poli (tereftalato de etileno), PET, advindo de embalagens de bebidas carbonatadas. Durante a reciclagem do PET a ação de fenômenos degradativos produz uma resina reciclada com propriedades inferiores à original, dificultando novos ciclos de processamento. O uso de aditivos de processamento pode compensar esse efeito. A melhoria na processabilidade e modificações de propriedades finais de produtos feitos com misturas de resinas ramificadas e lineares foram reportadas na literatura. A resina ramificada atuaria como aditivo de processamento. Embora alguns estudos tenham realizado a caracterização de resinas de PET ramificado, a incorporação do PET ramificado em blendas com PET reciclado não foi reportada. Assim, este estudo tem como objetivos a caracterização de uma resina de PET ramificado para uso como aditivo de processamento em PET reciclado e das propriedades das blendas formadas pelas duas resinas. Em uma primeira etapa foi feita a caracterização do PET ramificado e do PET reciclado usados no trabalho, em comparação com uma resina de PET grau garrafa. As resinas foram reprocessadas para o estudo do efeito do reprocessamento sobre suas propriedades. Modificações das propriedades viscoelásticas foram observadas; a viscosidade do fundido apresentou queda significativa, em virtude da degradação sofrida durante o processo; a resina ramificada apresentou maior viscosidade e resistência do fundido. A seguir efetuou-se a mistura do PET ramificado com o reciclado. Melhorias nas propriedades reológicas foram observadas. As blendas apresentaram potencial para uso em processos de transformação para os quais maior resistência do fundido é requerida.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BRANCHED PET AND ITS BLENDS WITH RECYCLED PET

ABSTRACT

The growing concern with the solid residues management, observed in the last decade, due to its huge amount and impact, has motivated the search for recycling processes, where these residues can be reprocessed to generate new products, enlarging the cycle of materials and energy which are present in them. Special attention is given to the recycling of PET from containers of carbonated drinks. During the recycling of PET, the action of degradative phenomena creates a recycled resin with inferior properties, when compared to the original one, which difficults the use in new cycles of processing. The use of processing additives can overcome this effect. The improvement on the processability and modifications in the final properties of products made with blends of branched and linear resins have been reported in the literature. The branched resin could act as a processing additive. Even though some studies have characterized branched PET resins, the mixture of branched PET with recycled PET has not been reported before. Therefore, this study has as objective the characterization of a branched PET resin for use as processing additive in recycled PET and the characterization of the properties of the blends made with these two resins. In a first step, the characterization of the branched and recycled PET has been performed, and their properties compared with a bottle grade PET resin. The resins have been reprocessed to study the effect of the reprocessing over their properties. Modifications on the viscoelastic properties have been observed; the melt viscosity diminished, due to the degradation suffered during the process; the branched resin showed higher viscosity and melt strength. Next, the branched and recycled PET were blended. Improvements on the rheological properties were observed. The blends showed potential for use in transformation processes where higher melt strength is required.

PUBLICAÇÕES

- DEL PRETTE, L.; ZANIN, M. Evolução da participação da comunidade científica brasileira na pesquisa sobre reciclagem de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais** Natal - RN. Novembro de 2002.

- DEL PRETTE, L.; ZANIN, M. Aplicação de princípios de sustentabilidade na pesquisa sobre reciclagem de materiais. In: III ENCONTRO NACIONAL SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS. **Anais** São Carlos – SP. Setembro de 2003.

- DEL PRETTE, L.; ZANIN, M. Caracterização térmica de uma resina de poli (tereftalato de etileno) ramificado. In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais** Belo Horizonte – MG. Novembro de 2003.

- DEL PRETTE, L.; ZANIN, M. Caracterização térmica e reológica de PET ramificado. In: Congresso de Pós-Graduação da UFSCar. **Anais** São Carlos-SP. Setembro de 2003.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
VITAE DO CANDIDATO	I
BANCA EXAMINADORA:.....	III
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	IX
PUBLICAÇÕES	XI
SUMÁRIO.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XXI
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	5
2.2 RECICLAGEM DE RESÍDUOS PLÁSTICOS	7
2.3 O PET GRAU GARRAFA E SUA RECICLAGEM	13
2.4 REOLOGIA DE POLÍMEROS FUNDIDOS	19
2.4.1 <i>Propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento</i>	21
2.4.1.1 Viscosidade em regime permanente de cisalhamento	21
2.4.1.2 Primeira e segunda diferença de tensões normais	24
2.4.2 <i>Propriedades reológicas em regime oscilatório</i>	25
2.4.3 <i>Propriedades reológicas em regime transiente de cisalhamento</i>	27
2.4.4 <i>Reometria</i>	28
2.4.4.1 Reometria capilar	28
2.4.4.2 Reometria cone e placa	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1 FENÔMENOS DEGRADATIVOS DURANTE O (RE)PROCESSAMENTO DO PET.....	33
3.2 O PET RAMIFICADO.....	36
3.2.1 <i>O PET ramificado</i>	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS	51
4.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDS E REPROCESSAMENTO DAS RESINAS	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL	54
4.3.1 <i>Viscosidade intrínseca</i>	54
4.3.2 <i>Grupos terminais carboxílicos</i>	55
4.3.2.1 Preparação da solução de NaOH em álcool benzílico.....	56
4.3.2.2 Preparação do indicador vermelho de fenol.....	56
4.3.2.3 Titulação das amostras	56

4.3.3	Índice de fluidez	57
4.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS	58
4.5	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	58
4.5.1	Ensaio em regime permanente de cisalhamento	59
4.5.1.1	Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento	59
4.5.1.2	Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e 1ª diferença de tensões normais	60
4.5.2	Viscosidade complexa em regime oscilatório de cisalhamento	60
4.5.3	Medidas de Fluência e recuperação elástica	61
4.5.4	Medidas de degradação em PET ramificado e PET grau garrafa	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PET RAMIFICADO	63
5.1.1	Caracterização inicial das resinas	63
5.1.2	Reprocessamento por extrusão	65
5.1.3	Propriedades térmicas	68
5.1.3.1	Primeira corrida de aquecimento	69
5.1.3.2	Resfriamento e 2ª corrida de aquecimento	72
5.1.4	Caracterização reológica	77
5.1.4.1	Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento	77
5.1.4.2	Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento	80
5.1.4.3	Curvas completas de viscosidade	81
5.1.4.4	Primeira diferença de tensões normais	82
5.1.4.5	Viscosidade complexa em regime oscilatório e Módulos de armazenamento e perda em cisalhamento	84
5.1.4.6	Fluência e recuperação elástica	88
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDDAS DE PET RAMIFICADO COM PET RECICLADO	91
5.2.1	Caracterização inicial	91
5.2.2	Propriedades térmicas	92
5.2.3	Caracterização reológica	97
5.2.3.1	Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento	97
5.2.3.2	Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento	97
5.2.3.3	Curvas completas de viscosidade	98
5.2.3.4	Primeira diferença de tensões normais	99
5.2.3.5	Viscosidade complexa em regime oscilatório e Módulos de armazenamento e perda em cisalhamento	101
5.3	MEDIDAS DE DEGRADAÇÃO EM PET RAMIFICADO E LINEAR	103
6	CONCLUSÕES	107
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	111
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Caracterização mássica e volumétrica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares triados na esteira do Parque de Reciclagem e Compostagem de Resíduos Urbanos de Araraquara – SP, no período de 08/1997 a 07/1998 [4].	8
Tabela 2.2. Propriedades gerais e preço dos principais polímeros [].	14
Tabela 2.3. Viscosidade intrínseca, massa molar e aplicações para resinas PET [].	15
Tabela 4.1. Características das resinas ramificadas avaliadas.	51
Tabela 4.2. Parâmetros de extrusão empregados.	52
Tabela 4.3. Nomenclatura e descrição dos materiais.	54
Tabela 4.4. Condições de ensaio no reômetro capilar.	59
Tabela 5.1. Variação das propriedades de viscosidade intrínseca (VI), índice de fluidez (MFI) e grupos terminais carboxílicos (GTC) após o reprocessamento (em %).	66
Tabela 5.2. Temperatura de fusão, T_m , entalpia de fusão, ΔH_m , temperatura de cristalização durante o resfriamento, T_c , entalpia de cristalização durante o resfriamento, ΔH_c e porcentagem de cristalinidade, %C na 1ª e 2ª corrida de aquecimento e no resfriamento.	69
Tabela 5.3 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (η_o) para resinas originais e reprocessadas, a 260 e 270°C.	82
Tabela 5.4. Taxas de cisalhamento para as quais ocorre o início do crescimento da primeira diferença de tensões normais para as resinas analisadas.	84
Tabela 5.5. Recuperação elástica medida de forma absoluta e relativa entre 300 e 900s durante um ensaio de fluência/recuperação elástica.	89
Tabela 5.6. Propriedades térmicas das blendas de PET ramificado com PET reciclado.	93
Tabela 5.7. Viscosidade <i>zero shear</i> para as blendas com 0, 10, 20 e 40% de PET ramificado.	99
Tabela 5.8. Taxas de cisalhamento para as quais ocorre o início do crescimento da primeira diferença de tensões normais para as blendas analisadas.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de consumo, geração, descarte, coleta e destinação dos resíduos quando seus valores são considerados (resíduos) ou não (lixo).	6
Figura 2.2. Símbolos para a identificação de plásticos para a reciclagem [7].	9
Figura 2.3. Alternativas para a reciclagem de resíduos plásticos: reciclagem mecânica, química e energética.	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.4. Seqüência de ações sugeridas para ampliar a sustentabilidade na gestão dos resíduos.	12
Figura 2.5. Representação esquemática de uma cadeia de PET []	13
Figura 2.6. Etapas de produção da garrafa de PET: (1) injeção da pré-forma; (2) condicionamento/aquecimento; (3) estiramento e sopro; (4) ejeção [21].	16
Figura 2.7. Aplicação do PET no mercado de garrafas no (a) mundo; (b) Brasil []	17
Figura 2.8. Pirâmide de aplicações para agregação de valor ao PET reciclado [25].	18
Figura 2.9. Deformação cisalhante imposta a um fluido entre superfícies paralelas com velocidades diferentes [26].	19
Figura 2.10 Curva de viscosidade em função da taxa de deformação típica de polímeros fundidos em regime permanente de cisalhamento simples [26].	22
Figura 2.11. Representação esquemática de um reômetro capilar [26].	29
Figura 2.12. Geometrias dos reômetros de (a) placas paralelas; (b) cone e placa [26].	30
Figura 3.1 Representação esquemática dos polietilenos: (a) de alta densidade; (b) de baixa densidade linear; (c) de baixa densidade [].	38
Figura 3.2. Curvas reológicas para o LDPE, LLDPE, mLLDPE e mLLDPE com ramificações de cadeia longas [].	39
Figura 4.1. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no trabalho.	49
Figura 5.1. Caracterização inicial das resinas quanto a viscosidade intrínseca, índice de fluidez e grupamentos terminais carboxílicos	64
Figura 5.2. Variação (%) das propriedades de VI, MFI e GTC devido ao reprocessamento.	66
Figura 5.3. Grupos terminais carboxílicos – comparação dos resultados obtidos para as amostras reprocessadas no presente estudo e aquelas obtidas por Mancini e Spinacé . .	67
Figura 5.4. Termogramas referentes à 1ª corrida de aquecimento (a 10°C/min)	70
Figura 5.5. Cristalinidade das resinas grau garrafa, ramificada e reciclada e daquelas reprocessadas na 1ª corrida de aquecimento.	71
Figura 5.6. Termogramas referentes ao resfriamento (a 10°C/min) e ao segundo aquecimento (10°C/min) das resinas.	73
Figura 5.7. Entalpia de cristalização durante o resfriamento e sua relação com a viscosidade intrínseca.	74

Figura 5.8. Cristalinidade das resinas grau garrafa (PET _G), ramificada (PET _B) e reciclada (PET _R) e daquelas reprocessadas a partir destas medidas durante a 2 ^a corrida de aquecimento e entalpia de cristalização (ΔH_c) durante o resfriamento.	75
Figura 5.9. Temperatura de fusão cristalina (T_m) das resinas grau garrafa (PET _G), ramificada (PET _B) e reciclada (PET _R) e daquelas reprocessadas a partir destas medidas durante a 2 ^a corrida de aquecimento e temperatura de cristalização (T_c) durante o resfriamento.	75
Figura 5.10 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	78
Figura 5.11 Fotomicrografias de fratura do fundido da resina PET _B , após saída do capilar em ensaios de reometria capilar.	79
Figura 5.12. Curvas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento obtidas em reômetro cone e placa para as resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	80
Figura 5.13 Curvas completas de viscosidade para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	81
Figura 5.14 1 ^a diferença de tensões normais para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	83
Figura 5.15 Teste de viscoelasticidade linear para determinação da tensão de ensaio para resina PET _B , a 260°C (a) e 270°C (b).	85
Figura 5.16 Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	85
Figura 5.17 Curvas de G' em função da frequência para as resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	86
Figura 5.18 Curvas de G'' em função da frequência para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).	87
Figura 5.19. Espectro de relaxação das resinas originais e reprocessadas, calculado a partir dos dados obtidos a 260°C (a) e 270°C (b).	88
Figura 5.20 Variação da deformação (a) e recuperação da deformação elástica (b) em ensaio de fluência realizado a 270°C para resinas originais e reprocessadas.	89
Figura 5.21. Viscosidade intrínseca das blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	91
Figura 5.22. Índice de fluidez das blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	92
Figura 5.23. Concentração de Grupos terminais carboxílicos para as blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	92
Figura 5.24 Curvas de calorimetria exploratória diferencial para o primeiro aquecimento das blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado.	93
Figura 5.25. Temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) para as blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	94

Figura 5.26 Curvas de calorimetria exploratória diferencial durante o resfriamento e o 2º aquecimento das blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado.....	95
Figura 5.27. Cristalinidade medida na 1ª e 2ª corrida de aquecimento e entalpia de cristalização medida no resfriamento para blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	96
Figura 5.28. Temperaturas de fusão cristalina medidas durante o 1º e 2º aquecimento e temperatura de cristalização medida durante o resfriamento.	96
Figura 5.29 Viscosidade medida em reômetro capilar para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).....	97
Figura 5.30 Viscosidade medida em reômetro cone e placa para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).	98
Figura 5.31. Curvas completas de viscosidade para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).....	98
Figura 5.32. Viscosidade <i>zero shear</i> calculadas a 260 e 270°C para as blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.	99
Figura 5.33. Primeira diferença de tensões normais para as blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado a 260 (a) e 270°C (b).	100
Figura 5.34. Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado em PET reciclado.	101
Figura 5.35. Módulo de armazenamento em cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado.....	101
Figura 5.36. Módulo de perda em cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado.	102
Figura 5.37. Espectro de relaxação das blendas com 0 (PET _{Rr}), 10 (BR ₁₀₉₀), 20 (BR ₂₀₈₀), 40 (BR ₄₀₆₀) e 100% (PET _{Br}) de PET ramificado a 260 (a) e 270°C (b).	103
Figura 5.38. Ensaio de degradação/transesterificação para o PET _{Br} seco, a 285°C, em atmosfera de N ₂	104
Figura 5.39. Curvas de viscosidade normalizada em função do tempo para as resinas PET _{Br} e PET _G obtidas em temperaturas de 270, 285 e 300°C, ao ar e em atmosfera de N ₂ para amostras secas (a) e não secas (b).	104

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno

ASTM – American Society for Testing and Materials

BR1090 – blenda com 10% (em massa) de PET ramificado e 90% PET reciclado

BR2080 – blenda com 20% (em massa) de PET ramificado e 80% PET reciclado

BR4060 – blendas com 40% (em massa) de PET ramificado e 60% PET reciclado

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DMT – dimetil tereftalato

EG – etileno glicol

GTC – grupamentos terminais carboxílicos

HDPE – polietileno de alta densidade

HIPS – poliestireno de alto impacto

L/D – razão comprimento/diâmetro rosca

LDPE – polietileno de baixa densidade

LLDPE – polietileno linear de baixa densidade

Mc – massa molar crítica

MFI – Índice de fluidez

Mn – massa molar numérica média

Mw – massa molar ponderal média

PET – poli (tereftalato de etileno)

PET_B – resina de PET ramificado

PET_{Br} – resina de PET ramificado reprocessada

PET_G – resina de PET grau garrafa

PET_{Gr} – resina de PET grau garrafa reprocessada

PET_R – resina de PET reciclado

PET_{Rr} – resina de PET reciclado reprocessada

PC - policarbonato

PEAD – mesmo que HDPE

PEEK – poli (éter-éter-cetona)

PP - polipropileno

PS – poliestireno

PVC – poli (cloreto de vinila)

RS – resíduos sólidos

SAN – estireno-acrilonitrila

T_c – temperatura de cristalização

T_g – temperatura de transição vítrea

T_m – temperatura de fusão cristalina

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

VI – Viscosidade Intrínseca

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

ω - frequência

τ - tensão de cisalhamento

n – índice Lei de Potências

η - viscosidade em regime de cisalhamento permanente

η_0 – viscosidade no *plateau* newtoniano

η^* - viscosidade complexa em regime de cisalhamento oscilatório

λ_T - tempo de relaxação

G' – módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – módulo de perda em cisalhamento

$H(\lambda)$ – espectro de relaxação

ΔH_c – entalpia de cristalização

ΔH_m – entalpia de fusão

%C – grau de cristalinidade

1 Introdução e Justificativa

O poli (tereftalato de etileno) – PET- é um dos polímeros mais utilizado na área de embalagens rígidas de rápido descarte. Sua grande presença nos resíduos sólidos urbanos deve-se, principalmente ao uso do PET como recipiente para bebidas carbonatadas. Verifica-se, no entanto, sua crescente participação em outros mercados, como água mineral, chás gelados, isotônicos e detergentes, e em um futuro próximo a produção em larga escala de embalagens para cervejas, também feitas de PET. Pode-se acompanhar a evolução do consumo e produção de embalagens feitas de PET quando se analisa a participação deste polímero nos resíduos sólidos domiciliares urbanos. Conforme estudo realizado entre 1995 e 1999 em uma cidade paulista de médio porte (Araraquara), o PET apresentou a maior fração volumétrica e mássica dentre todos os resíduos plásticos rígidos no período de 98 a 99, enquanto em 1996, apresentou-se em segundo lugar em massa, atrás do HDPE [1].

Embora a reciclagem desses resíduos represente um mercado crescente, o reciclado tem sido caracterizado como um produto de baixo valor agregado. Durante o reprocessamento, o polímero é degradado, o que resulta em alterações em suas características estruturais. Um exemplo bastante conhecido do efeito da degradação sobre a estrutura do PET é a redução da massa molar, devido à cisão de cadeias poliméricas. Isso ocasiona alterações nas propriedades viscoelásticas do polímero associadas ao uso em processos de transformação, como por exemplo em um novo processo de injeção/sopro de garrafas.

Alternativas encontradas na literatura incluem a pós-condensação no estado sólido do PET reciclado (na forma de flocos ou grânulos) e a extrusão reativa do reciclado com agentes extensores de cadeia. Ambos os processos promovem o aumento da massa molar do PET e, com isso, a possibilidade de uso do reciclado para uma maior gama de aplicações.

Uma terceira alternativa é o uso de aditivos de processamento, os quais promovem um ancoramento das cadeias poliméricas e, com isso, a modificação das propriedades viscoelásticas do fundido.

A adição de polímeros ramificados em polímeros lineares tem sido utilizada em muitos casos reportados na literatura, em virtude da modificação das características reológicas que a blenda (mistura de dois ou mais componentes poliméricos) apresenta. Em especial, tem sido reportado para o polietileno de baixa densidade melhorias na processabilidade de filmes soprados, maior estabilidade da bolha e melhorias nas propriedades óticas dos filmes produzidos.

Estudos de síntese de PET ramificado têm descrito modificações nas características estruturais da resina em decorrência da presença de ramificações de cadeia. Em especial, foram encontradas significativas modificações no comportamento reológico do PET em virtude da presença de agente ramificante. Outras propriedades afetadas incluem as propriedades térmicas, bem como a cinética de cristalização e as propriedades mecânicas.

O uso do PET ramificado como aditivo de processamento em blendas com PET reciclado foi sugerido por Rosu, em 1999 [2] e Hudson, em 2000 [3], após a síntese e caracterização de resinas ramificadas. Os autores sugerem, após ampla caracterização da resina ramificada e de misturas de resinas de PET ramificado e PET linear virgem, que tal processo pode ser aplicado igualmente para o PET reciclado, promovendo sua processabilidade devido à presença do PET ramificado, o qual atuaria como auxiliar de fluxo. Os custos deste processo podem ser menores do que os métodos utilizados para aumentar a massa molar do PET anteriormente descritos.

Contudo, apesar dos estudos realizados com resinas ramificadas e suas blendas com resinas lineares, não foram encontradas na literatura referências ao desenvolvimento de blendas que utilizam o PET ramificado como auxiliar de processamento do PET reciclado. Assim, algumas colocações pertinentes seriam: (1) será possível o desenvolvimento dessas blendas?; (2) qual o efeito da presença do ramificado sobre as propriedades do reciclado?; (3) as modificações nas propriedades do reciclado permitiriam a obtenção de blendas

com propriedades similares à resina virgem grau garrafa? Outras colocações complementares seriam: (1) quais as diferenças nas propriedades de resinas virgem grau garrafa, reciclada e ramificada? (2) em que diferem suas características estruturais?

Assim, o presente trabalho tem como base um problema identificado tanto na literatura técnica e científica, como na área de desenvolvimento da indústria da reciclagem, que é a dificuldade de processamento do PET grau garrafa reciclado em novos processos de injeção/sopro de garrafas. A partir disso, a análise tem como foco o uso de um polímero ramificado como auxiliar de processamento do PET reciclado, efeito já observado para o polietileno de baixa densidade e sugerido por alguns autores para o PET ramificado.

Nesse sentido, o trabalho visa contribuir para a investigação de novas rotas de reciclagem para o PET, tendo em vista a aplicação em produtos com maior mercado consumidor (como a confecção de novas embalagens, por exemplo). Visa ainda contribuir para uma maior compreensão das características viscoelásticas apresentadas pelo PET grau garrafa virgem e reciclado.

A apresentação do trabalho está dividida em oito capítulos. Neste primeiro foi feita a introdução e justificativa do trabalho. No capítulo 2 será apresentada a fundamentação teórica, com fundamentos sobre resíduos e sua gestão e, mais especificamente, a reciclagem de resíduos plásticos (em especial, o PET). Uma revisão bibliográfica será apresentada no capítulo 3, sobre os temas de degradação do PET e sobre o PET ramificado.

No capítulo 4 serão apresentados os materiais e métodos utilizados no presente trabalho, bem como o procedimento utilizado para a obtenção e análise dos resultados.

Os resultados obtidos e sua discussão serão apresentados no capítulo 5. Este capítulo foi dividido em 2 grandes tópicos, conforme os objetivos do trabalho. Inicialmente apresenta-se a caracterização da resina ramificada e da resina reciclada. Os resultados são discutidos tendo como referência uma resina de PET virgem grau garrafa. A segunda parte apresenta os resultados

obtidos para as blendas confeccionadas a partir da adição do PET ramificado no PET reciclado, bem como a discussão dos efeitos observados.

As conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 6. Seguem-se sugestões para trabalhos futuros (capítulo 7) e as referências bibliográficas utilizadas (capítulo 8). Ao final apresenta-se um apêndice com maior detalhamento sobre o tema desenvolvimento sustentável.

2 Fundamentação teórica

2.1 Contextualização

A reciclagem de resíduos sólidos é um tema que vem recebendo grande destaque nos dias atuais. Em parte, o que se observa é o apelo que existe em função dos problemas sócio-ambientais que estão relacionados à inadequada gestão dos resíduos sólidos domiciliares urbanos. Garrafas plásticas flutuando sobre rios em grandes metrópoles, resíduos obstruindo o escoamento de água em bocas de lobo e, conseqüentemente, promovendo alagamentos, crianças e adultos morando e trabalhando em lixões e aterros para sua subsistência são imagens que fazem parte dos noticiários das grandes metrópoles urbanas.

Uma primeira consideração quanto a inadequada gestão dos resíduos sólidos consiste na errada concepção de *lixo*. Por lixo, entende-se “tudo o que não presta e se joga fora”, ou ainda “sujidade, sujeira, imundície”, “coisa ou coisas inúteis, velhas, sem valor” [4]. Essa idéia pode ser concebida como um paradigma que orienta atitudes tais quais jogar fora aquilo que não cumpre mais a utilidade a que foi proposto. Porém, jogar fora para onde?

Em recente levantamento (2002) realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) foi constatado que, embora haja um aumento na quantidade de resíduos destinados a aterros sanitários e controlados, a maioria (63%) dos municípios brasileiros acondicionam seus resíduos em lixões, os quais são depósitos de lixo a céu aberto, sem tratamento. Outra constatação foi o fato de que 30% dos municípios não possuem nenhum tipo de coleta [5].

Uma alternativa à situação apresentada consiste, primeiramente, na identificação dos valores presentes nos resíduos, o que orienta mudanças na cadeia da gestão dos resíduos para o aproveitamento desses valores. A Figura 2.1 apresenta a cadeia dos resíduos quando considerados enquanto fonte de valores (resíduos) ou não (lixo).

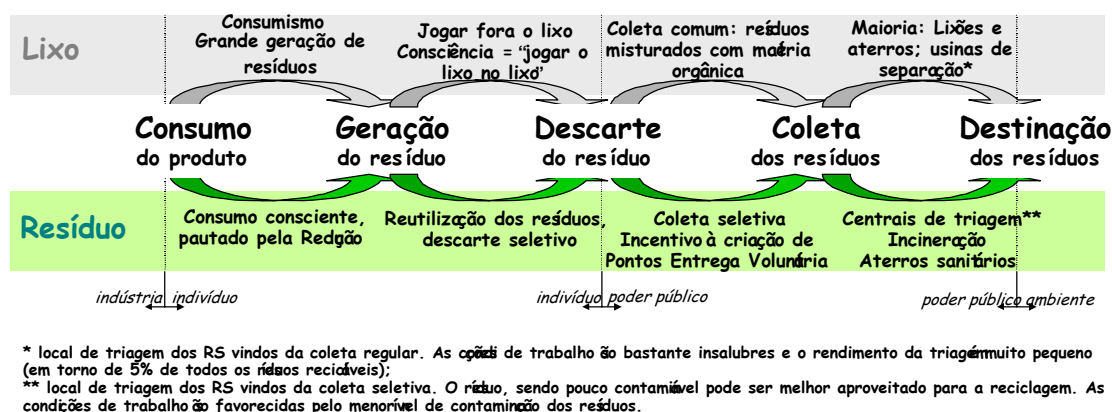


Figura 2.1. Esquema de consumo, geração, descarte, coleta e destinação dos resíduos quando seus valores são considerados (resíduos) ou não (lixo).

As diferenças apresentadas na Figura 2.1 implicam em mudança de postura por parte de indivíduos e poder público, como indica o esquema. Uma grande mudança de atitude por parte dos indivíduos consiste na ação para minimizar a geração dos resíduos durante o consumo, a geração e o descarte. Por sua vez, o poder público tem a função de garantir que os resíduos coletados gerem menos impacto sobre o ambiente, por meio de uma adequada destinação dos resíduos (em aterros sanitários, por exemplo). Além disso, uma rota alternativa implica na não destinação final dos resíduos, mas na sua reinserção no ciclo de produção e consumo. Isto ocorre por duas rotas: reutilização e reciclagem.

A concepção de reduzir, reutilizar e reciclar os resíduos foi enunciada na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (a Rio-92) como o Princípio dos 3R. Assim, dentro da cadeia da gestão dos resíduos sólidos, busca-se reduzir o consumo de bens de maior impacto ambiental e a geração de resíduos, reutilizar os resíduos inevitavelmente gerados e reciclar os resíduos inevitavelmente gerados e não reutilizados.

Reduzir o consumo de bens de maior impacto ambiental e a geração de resíduos consiste no que foi definido anteriormente como consumo consciente. No plano individual isso representa uma mudança nos padrões de consumo, de forma a valorizar produtos mais simples (por exemplo, com um menor número de embalagens) e um estilo de vida menos pautado por valores de consumo. No plano coletivo, representa ainda a pressão por leis, regulamentações e

fiscalização que restrinjam a produção de produtos de maior impacto ambiental.

Para os resíduos inevitavelmente gerados a reutilização consiste no seu reaproveitamento enquanto produto, muitas vezes em uma nova função. Uma forma criativa de reutilização tem sido a confecção de móveis, ou produtos diversos a partir de garrafas PET em processos artesanais, que não envolvem o reprocessamento da garrafa reutilizada.

Os resíduos gerados, descartados e coletados podem ser então encaminhados para a reciclagem, processo normalmente industrial que permite o aproveitamento dos materiais constituintes para a confecção de novos produtos, ou ainda da energia disponível para outros processos.

A adoção de uma política que envolva a reciclagem dos resíduos sólidos deve mobilizar ainda modificações nas etapas de descarte e coleta dos resíduos, visando a obtenção de volumes de material reciclável com nível de contaminação suficientemente baixo para capacitarem-nos a serem reprocessados.

A preocupação com a redução e reciclagem dos resíduos sólidos também abrange os resíduos industriais. Neste caso, uma outra categoria de resíduos precisa ser definida: tratam-se de resíduos originados na produção, em virtude de defeitos, refugos, rebarbas, etc. Esta categoria de resíduos oriundos de processos industriais também representa um severo impacto ambiental caso sua gestão não ocorra de forma adequada. Em estudo realizado por Pagliarussi, Gregolin e Agnelli com 19 pequenas, médias e grandes empresas da região nordeste de São Paulo, a diminuição na geração de resíduos foi considerada como de alta prioridade para as empresas visitadas e 26% das empresas disseram estar com dificuldade de revenda de seus resíduos [6].

2.2 Reciclagem de resíduos plásticos

A análise da composição do lixo doméstico de uma cidade paulista de médio porte (Araraquara), realizada por Remédio, Mancini e Zanin em

1997/1998 [1] revelou a proporção de resíduos potencialmente recicláveis, que é apresentada na Tabela 2.1. Excetuando a matéria orgânica e o rejeito do processo de separação adotado pela municipalidade para todos os resíduos domésticos gerados na cidade, observa-se que a maior composição mássica dos resíduos analisados equivale aos resíduos de papelão e lata fina (principalmente o aço de embalagens de molho, creme de leite e outras). Porém, a análise com relação à fração volumétrica ressalta os resíduos plásticos como aqueles com maior composição no lixo doméstico, com mais de 12% dentre todos os componentes do lixo doméstico e, aproximadamente 68% do lixo seco reciclável (excetuando a matéria orgânica e os rejeitos). Este trabalho contribuiu ainda para caracterizar a forma de separação adotada em uma típica usina de separação, onde todos os resíduos advêm de um programa de coleta comum.

Tabela 2.1. Caracterização mássica e volumétrica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares triados na esteira do Parque de Reciclagem e Compostagem de Resíduos Urbanos de Araraquara – SP, no período de 08/1997 a 07/1998 [1].

Material	Fração mássica (%)	Fração volumétrica (%)
Matéria orgânica	52,58 ± 5,90	39,89 ± 4,16
Rejeito	45,72 ± 6,17	42,48 ± 6,67
Alumínio	0,13 ± 0,04	0,74 ± 0,21
Lata fina	0,26 ± 0,13	0,23 ± 0,10
Lata grossa	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,01
Sucata	0,07 ± 0,02	0,26 ± 0,07
Papel	0,09 ± 0,02	0,30 ± 0,07
Papelão	0,46 ± 0,22	3,97 ± 1,57
Vidros	0,04 ± 0,02	0,18 ± 0,05
Plásticos rígidos	0,20 ± 0,04	3,18 ± 0,56
Plásticos filmes	0,06 ± 0,02	1,07 ± 0,56
PET verde	0,18 ± 0,08	4,20 ± 1,63
PET incolor	0,15 ± 0,07	3,64 ± 1,51

A alta concentração volumétrica dos resíduos plásticos é decorrente de sua baixa densidade. Uma vez que a capacidade de um aterro sanitário é dada pelo seu volume, a marcante presença de resíduos plásticos em aterros sanitários tem contribuído para a diminuição da vida útil dos mesmos. Ainda, a baixa densidade dos resíduos plásticos (próxima ou menor que a da água) faz com que os resíduos com destinação inadequada sejam carregados por águas da chuva e enchentes, entupindo bocas de lobo e sendo acumulados no leito de rios. Assim, a minimização da geração de resíduos plásticos é tida como de alta prioridade para ambientalistas e agentes sanitários. A reciclagem destes resíduos é uma alternativa para evitar o seu descarte no meio ambiente.

Segundo a Tabela 2.1, a separação dos resíduos plásticos para a reciclagem era feita, grosseiramente, nas dependências do parque de triagem de Araraquara (em 1997/98), em plásticos rígidos, filmes e PET. Porém, para a agregação de valor ao material durante a reciclagem é fundamental a identificação e separação dos plásticos de acordo com o seu material constituinte. Visando facilitar a sua identificação para a reciclagem, foram criados pela Sociedade das Indústrias de Plásticos, em 1988, os símbolos apresentados na Figura 2.2 [7]. Muitos casos existem onde a separação se torna pouco viável, como em resíduos formados por misturas de plásticos, muitas vezes incompatíveis entre si. Porém, ainda assim, a sua correta identificação é um recurso a mais a contribuir para a melhoria nas condições de separação para a reciclagem.



Figura 2.2. Símbolos para a identificação de plásticos para a reciclagem [7].

Uma classificação empregada para os processos de reciclagem de resíduos plásticos consiste em classificá-los em: (a) reciclagem mecânica; (b) reciclagem química; (c) reciclagem energética.

Durante a reciclagem mecânica, os resíduos passam por uma seqüência de processos, que serão apresentados a seguir para resíduos compostos apenas por um componente, com um exemplo para a reciclagem do PET (em parênteses). Inicialmente procede-se a seleção dos resíduos quanto ao material constituinte (PET verde, ou incolor); a seguir os resíduos são valorizados (no caso do PET, os rótulos e tampas são retirados e o material pode ser prensado ou não) e triturados (no caso do PET, formando flocos). Os flocos são então reprocessados por meio da ação de calor e pressão. Os resíduos plásticos são fundidos e granulados, gerando matéria-prima reciclada (os grânulos). Ao final, procede-se a transformação em um produto final. No caso de reciclagem de resíduos pós-consumo realiza-se a lavagem dos resíduos logo após a trituração.

Industrialmente, a reciclagem mecânica pode ser considerada como primária ou secundária. No primeiro caso, as próprias aparas do processo produtivo são moídas e alimentadas novamente no processo. Na reciclagem secundária os resíduos são recolhidos e, posteriormente, encaminhados para um novo processo.

Durante a seleção pode-se optar pela reciclagem de misturas de dois ou mais componentes, em casos onde a separação é difícil ou inviável. Por exemplo, para a reciclagem de embalagens longa vida, o papelão é inicialmente separado por um processo de centrifuga [8]. A seguir, o plástico e o alumínio restantes são encaminhados para a reciclagem, a partir do qual telhas podem ser produzidas [9]. Nesse caso, a separação do plástico e do alumínio restantes não se mostrou viável e buscou-se, então, a reciclagem conjunta dos dois componentes presentes nos resíduos.

Em outros casos, isto pode ser feito para aproveitar dois resíduos diferentes, como no estudo realizado por Desiderá, para o qual ao HIPS (poliestireno de alto impacto), reciclado a partir de copos plásticos

descartáveis, foi incorporado pó de madeira (resíduo de serrarias), formando uma mistura conhecida como madeira termoplástica [10].

A reciclagem química (ou terciária) é caracterizada pela degradação controlada de polímeros obtidos por reações de síntese de policondensação, por meio de reagentes químicos, em um processo conhecido por despolimerização. Polímeros cujo processo de síntese gera subprodutos, tais como água ou álcool, podem ser despolimerizados em presença destas substâncias em condições especiais de temperatura e pressão. Os compostos obtidos são substâncias de baixa massa molar que podem ser utilizados para uma nova síntese ou ainda para a confecção de solventes e tintas [11].

Na reciclagem energética (ou quaternária), a energia contida no polímero pode ser aproveitada para a geração de energia. Como derivado do petróleo, o plástico é uma matéria-prima de alto valor energético. Um quilo de polietileno, por exemplo, pode ser queimado, gerando 18.700 BTUs de energia [12]. Embora não seja praticada no Brasil, a reciclagem energética é amplamente difundida na Europa e Japão, especialmente pela ausência de áreas afastadas de centros urbanos para disposição dos resíduos em aterros sanitários.

Tendo em vista a garantia de maior sustentabilidade¹ nos processos de reciclagem, pode-se conceber uma hierarquia no processo de reciclagem para aproveitar ao máximo os valores contidos nos resíduos. Esta hierarquia foi sugerida por Frattini [13], em 2000. A Figura 2.3 apresenta esquematicamente a seqüência sugerida por Frattini para os processos de reciclagem, ampliando-os dentro de um contexto de sustentabilidade para incluir a redução, a reutilização e a disposição dos resíduos.

¹ Uma discussão sobre conceitos e princípios de sustentabilidade é apresentada no Apêndice 1.

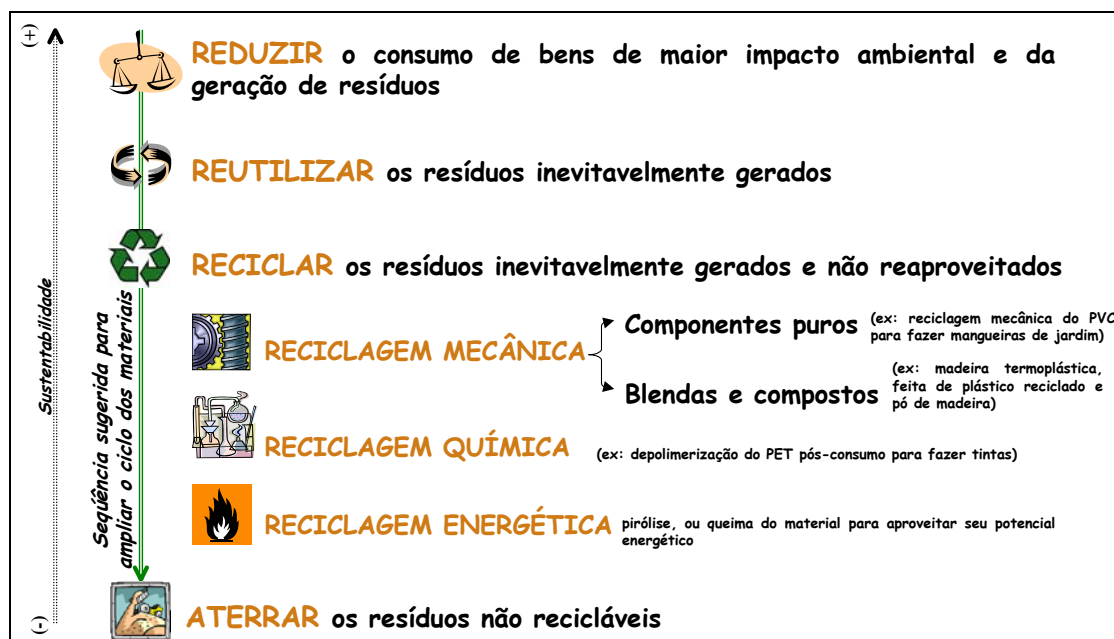


Figura 2.3. Seqüência de ações sugeridas para ampliar a sustentabilidade na gestão dos resíduos.

Assim, tendo como princípio a busca por maior sustentabilidade no processo, a atuação se inicia durante o consumo, buscando a redução do consumo de produtos de maior impacto e de produtos, em geral. Segue a reutilização dos resíduos inevitavelmente gerados. Por fim, durante a reciclagem, busca-se a reciclagem mecânica dos componentes puros, com baixo índice de contaminação. A seguir, a reciclagem sob a forma de blendas e compostos. Uma vez que a reciclagem mecânica não pode mais ser realizada, a reciclagem química (quando possível) pode aproveitar os resíduos, gerando novos reagentes. Não sendo possível, a reciclagem energética se apresenta como a última solução para evitar que os resíduos gerados possam ser encaminhados para aterramento.

As ações apresentadas se encontram em seqüência crescente quanto ao seu impacto sobre a sustentabilidade. Assim, uma medida que estimule a redução é mais sustentável do que outra que incentive a reutilização, ou a reciclagem dos resíduos. Igualmente, dentre as formas de reciclagem, a reciclagem mecânica dos componentes puros apresenta maior sustentabilidade do que processos de reciclagem química e/ou energética. Isto ocorre porque à

medida que a seqüência apresentada puder ser seguida, há uma valorização de ações que trabalham prioritariamente com a prevenção de impactos sócio-ambientais e menos com a remediação dos impactos causados (reciclagem e disposição) devido à negligência quanto a ações anteriores. Há uma maior economia de recursos quando se atua nas etapas de prevenção do que em ações remediativas dos danos causados pelo impacto sócio-ambiental dos resíduos gerados pela atividade humana, de modo que a sustentabilidade é preservada.

2.3 O PET grau garrafa e sua reciclagem

O poli (tereftalato de etileno) pertence à família dos poliésteres termoplásticos. São polímeros cujas macromoléculas apresentam grupamentos para-fenilenos, volumosos, ligados a grupamentos ésteres, de acordo com a representação esquematizada na Figura 2.4.

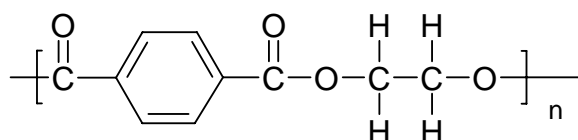


Figura 2.4. Representação esquemática de uma cadeia de PET [14]

Embora seja uma cadeia linear, com heteroátomos de oxigênio, a presença de uma curta seqüência carbônica e do grupamento para-fenileno confere à cadeia elevada rigidez, acarretando em características e propriedades bem definidas para o PET.

A alta rigidez lhe permite a ocorrência de transição térmica secundária do tipo α a elevadas temperaturas, ($T_g \approx 80^\circ\text{C}$). Em processos de moldagem por injeção isto se reflete em dificuldades de cristalização no molde. Também decorrentes da elevada rigidez, ou seja baixa mobilidade da cadeia, a temperatura de fusão cristalina do PET é alta ($T_m \approx 265^\circ\text{C}$). A combinação de T_g e T_m elevadas permite que o polímero seja utilizado a temperaturas até $150\text{-}175^\circ\text{C}$ [15].

Sua resistência química é considerada boa, similar à do Náilon, termoplástico de engenharia usado em ambientes agressivos. Em especial, o poli (tereftalato de etileno) apresenta ainda propriedades mecânicas elevadas, quando comparado a outros polímeros, conforme visualizado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Propriedades gerais e preço de alguns polímeros [16].

Material	Densidade (kg/m ³)	Tensão máxima (MN/m ²)	Módulo de flexão (GN/m ²)	Elongação na ruptura (%)	Preço com relação ao PP
PET	1360	75	3	70	3.0
ABS (alto impacto)	1040	38	2.2	8	2.1
SAN	1080	72	3.6	2	1.8
Nylon 66	1140	70	2.8	60	3.9
Nylon 66 (33% FV)	1380	115	5.1	4	4.0
Acrílico	1180	70	2.9	2	2.5
Epóxi	1200	70	3.0	3	8.3
PEEK	1300	62	3.8	4	42
PC	1150	65	2.8	100	4.2
PP	905	33	1.5	150	1
PS	1050	40	3.0	1.5	1.1
PEAD	950	32	1.2	150	1.1
PVC (rígido)	1400	50	3.0	80	0.88

Somam-se a tais características o baixo preço da resina, comparado aos demais polímeros de engenharia. A relação de preços de uma resina PET com relação ao PP é de 3,0 vezes de acordo com a Tabela 2.2, cujos dados são de 1998. Assim, o PET se caracteriza por ser uma resina com alta relação performance / preço. Isto faz com que o polímero seja altamente requisitado em uma grande variedade de aplicações que incluem a confecção de fibras, embalagens flexíveis multicamadas, filmes, placas para radiografia, componentes de móveis de escritório, embalagens sopradas, peças injetadas, tiras etc [17]. Sua produção no Brasil saltou de 69 mil toneladas em 1994 para cerca de 333 mil toneladas em 2002 [18].

A destinação de uma resina para determinada aplicação é feita, principalmente, a partir da sua viscosidade intrínseca, o qual é um indicativo de sua massa molar. A Tabela 2.3 apresenta alguns valores típicos de viscosidade intrínseca (VI), massa molar numérica média correspondente a diversas resinas PET e suas aplicações.

Tabela 2.3. Viscosidade intrínseca, massa molar e aplicações para resinas PET [19].

VI (dL/g)	Mn (g/mol)	Aplicação
0.55	13000	Filmes
0.65	17000	Chapas e Fibras Sintéticas
0.78	20000	Garrafas
>0.85	>25000	Reforço de Pneus
>2.00	>70000	Fibras de altíssima resistência mecânica

Desde 1941 já se conhecia a capacidade do PET de formar fibras. A resina, porém, era considerada imprópria para processos de moldagem por injeção devido à sua susceptibilidade a traços de umidade e por apresentar baixa capacidade de cristalização. Em processo desenvolvido posteriormente e já usado na década de 70 para a produção de garrafas de PET, buscou-se impedir a cristalização do polímero, empregando um resfriamento rápido. Isto garante ao produto a propriedade de transparência característica das garrafas de PET [20].

A ótima combinação de propriedades mecânicas e preço da resina PET impulsionou a busca de novas aplicações para o PET, tendo o mercado de embalagens para bebidas carbonatadas um grande desenvolvimento.

A confecção de embalagens para bebidas carbonatadas envolve um processo em duas etapas. Primeiramente, o polímero é fundido e injetado em um molde dando origem a uma pré-forma, que apresenta o gargalo e a rosca da garrafa já elaborados, porém o corpo com dimensões reduzidas e espessura elevada. No molde, o polímero é resfriado rapidamente (água, a 7°C ou menos), de maneira que sua estrutura se mantém amorfa. A seguir, a pré-

forma é envolvida pelo molde da garrafa (de maior volume) e aquecida a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do PET. Um pistão provoca o estiramento longitudinal da pré-forma e, a seguir, um jato de ar é forçado dentro da peça, de modo que o plástico amolecido toma a forma do molde. Além da orientação longitudinal, o sopro provoca a orientação axial. A garrafa apresenta, portanto, uma orientação biaxial. Essa orientação permite a formação de cristais, de modo que a garrafa atinge até 15% de cristalinidade. Isso, por sua vez, promove uma característica altamente desejável, que é a permeabilidade a gases. Esse processo também pode ser feito em uma etapa, sendo que a pré-forma é retirada do molde de injeção ainda amolecida e soprada dentro do molde da garrafa [21]. O processo de injeção e sopro pode ser visualizadas a partir da Figura 2.5.

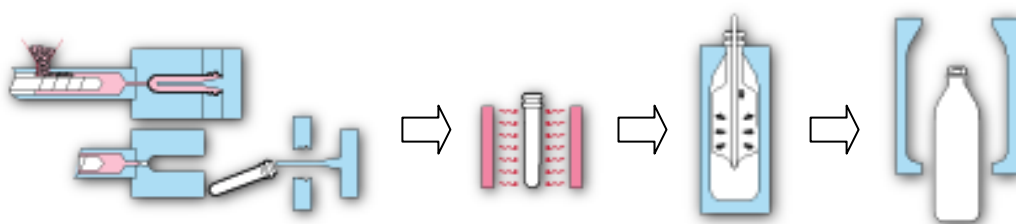


Figura 2.5. Etapas de produção da garrafa de PET: (1) injeção da pré-forma; (2) condicionamento/aquecimento; (3) estiramento e sopro; (4) ejeção [21].

O polímero biorientado apresenta, portanto, alta transparência e baixa permeabilidade a CO_2 . Como polímero, a baixa densidade do PET permite a redução de peso da embalagem, o que implica em menores custos com transporte e com materiais. Somado a isso, sua tenacidade logo o tornou o substituto esperado aos vasilhames de vidro, que se quebravam com o transporte e manuseio.

A Figura 2.6 apresenta as principais aplicações do PET no segmento de embalagens para bebidas no Brasil e no mundo, no ano de 2000. Se forem acompanhadas as tendências observadas no mercado mundial, as expectativas para o mercado brasileiro de embalagens de PET são promissoras. Embalagens para bebidas carbonatadas, água mineral, sucos, isotônicos e chás gelados já estão presentes na prateleira, com previsões

crecentes de vendas. Espera-se ainda o lançamento em larga escala das embalagens PET para cervejas [22].

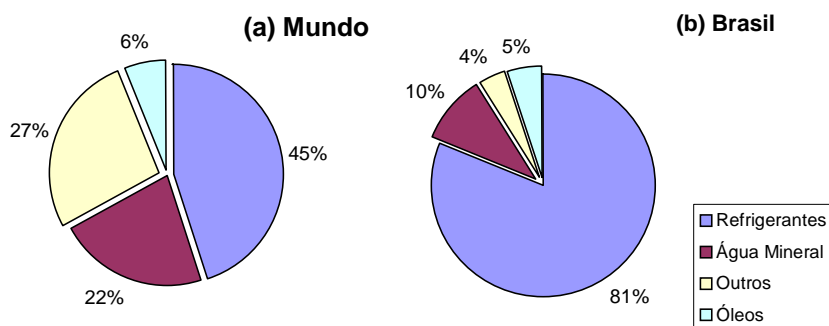


Figura 2.6. Aplicação do PET no mercado de garrafas no (a) mundo; (b) Brasil [23]

Devido à grande presença do PET nos resíduos sólidos urbanos e à diversidade de aplicações a que pode ser destinado (apresentadas respectivamente nas Tabela 2.1 e Tabela 2.3), sua reciclagem vem sendo amplamente estudada e empregada nos últimos anos. Aplicações tradicionais para o PET reciclado são consideradas “menos nobres” do que aquelas para o PET virgem. Tais aplicações incluem: lâminas para termoformagem, fibras (carpetes ou roupas), vassouras, geotêxteis, enchimentos fibrosos para travesseiros, sacos de dormir, ou ainda produção de solventes via reciclagem química e até botas para uso em condições insalubres [24].

Apesar das inúmeras iniciativas de reciclagem do PET, o polímero reciclado tem sido caracterizado como um produto de baixo valor agregado. A presença de contaminantes e a degradação ao qual o PET está sujeito durante seu processamento contribuem para a perda de atributos do reciclado. Pacheco [25] apresenta em uma pirâmide algumas aplicações (potencialmente) utilizadas para o PET reciclado e os produtos que representam maior agregação de valor durante o processo de reciclagem (Figura 2.7). A figura contém os diferentes níveis de aplicações possíveis para o reciclado, sendo que na base, uma aplicação que permite a utilização de um material mais degradado é para a confecção de fibras. Um maior controle dos processos de degradação permitiriam obter, na seqüência, filmes, plásticos de engenharia e

embalagens (para o caso de muito pouca ou nenhuma degradação), sendo que na ausência de contaminantes poderiam ser confeccionadas embalagens para contato com alimentos. Livre ou não de contaminantes, a confecção de embalagens em processos de injeção/sopro a partir do PET reciclado ainda enfrenta as dificuldades oriundas da degradação durante a reciclagem. Um fenômeno resultante dos processos degradativos é a modificação das características viscoelásticas da resina reciclada fundida, o que altera suas condições de fluxo de forma a dificultar o processamento destas embalagens. A estas condições denominamos propriedades reológicas, as quais serão fundamentadas no item 2.4.

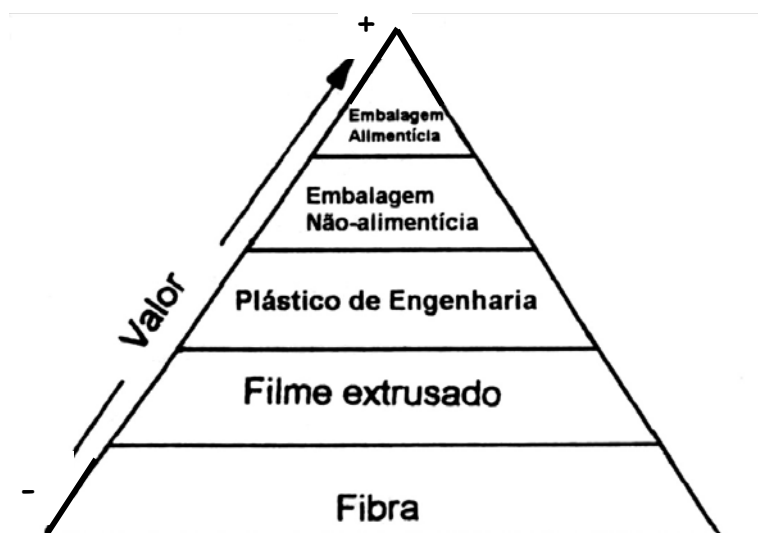


Figura 2.7. Pirâmide de aplicações para agregação de valor ao PET reciclado [25].

Esse processo vem sendo compensado, comercialmente, com a pós-polimerização no estado sólido do reciclado e a extrusão reativa com aditivos extensores de cadeia. Em escala laboratorial estuda-se, ainda, a incorporação de resina ramificada para melhorar a processabilidade do PET reciclado em aplicações onde maiores valores de VI são exigidos. Tais alternativas serão discutidas ao longo do Capítulo 3 (Revisão Bibliográfica).

2.4 Reologia de polímeros fundidos

A reologia é a ciência cujo objeto de estudo é a deformação e fluxo da matéria. Seu principal objetivo é a análise da deformação sofrida por um corpo quando solicitado com uma dada tensão, ou a tensão acumulada no material quando o mesmo é submetido a uma deformação.

Os tipos de deformação estudados podem ser classificados em deformações cisalhantes ou extensionais (elongacionais). Uma deformação cisalhante ocorre, por exemplo, quando um fluido está situado entre duas superfícies paralelas, sendo que uma delas desloca-se em relação à outra, conforme ilustrado na Figura 2.8 [26]. A taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) a que o material é submetido pode ser expressa pela relação: $\dot{\gamma} = \frac{dV_x}{dy}$, sendo essa relação linear quando a distância H entre as superfícies é suficientemente pequena. Um exemplo de deformação cisalhante é encontrado na análise de um polímero dentro de um canal de rosca de uma extrusora, em que a rosca desloca-se em relação à parede do barril, durante sua rotação.

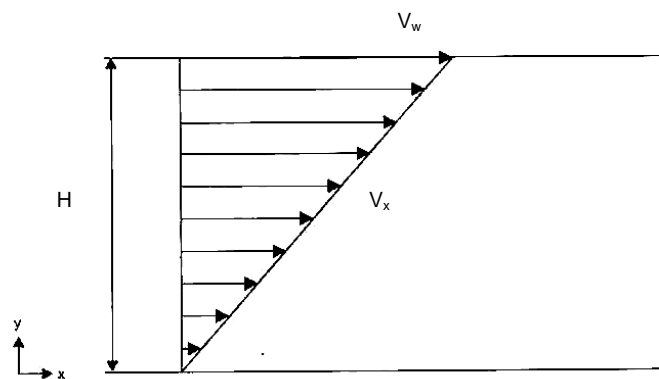


Figura 2.8. Deformação cisalhante imposta a um fluido entre superfícies paralelas com velocidades diferentes [26].

A deformação elongacional ocorre quando há aceleração ou desaceleração na direção de fluxo. A taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$)

pode ser expressa pela relação $\dot{\epsilon} = \frac{dV_x}{dx}$. Esse tipo de deformação ocorre sempre que existe estiramento na direção de fluxo, como, por exemplo, no processo de estiramento de fibras poliméricas.

Os fluxos podem ser divididos em fluxo de arraste e fluxo de pressão, de acordo com a força motriz para que este ocorra. Também podem ser classificados em fluxos em regime permanente (as tensões ou deformações aplicadas ao polímero não variam com o tempo) e transiente (o campo de fluxo varia com o tempo) [27].

Um experimento reológico pode ser realizado com um material no estado sólido, fundido (ou em solução), ou gasoso. A diferença entre um material sólido e um líquido, em reologia, é dada pelo tempo de relaxação característico do material (λ_T). O tempo de relaxação está associado ao tempo necessário para que o material realize os movimentos moleculares mais lentos. Este valor tende a zero para líquidos viscosos e tende a infinito para sólidos elásticos. Ou seja, para um sólido elástico a energia aplicada ao material é armazenada sob a forma de energia elástica e o mesmo não apresenta escoamento (o tempo necessário para que haja relaxamento tende a infinito). Um líquido viscoso transforma a energia em escoamento, relaxando imediatamente a tensão (ou deformação) recebida.

Um material polimérico, no estado sólido, fundido, ou em solução, apresenta um comportamento reológico em que distinguem-se componentes viscosas e elásticas. Este comportamento é conhecido como viscoelasticidade. Seu valor de λ_T no estado fundido está entre 1 e 1000s, dependendo de seu peso molecular.

Durante a realização de um experimento, é de grande importância o tempo em que o ensaio é realizado (o tempo em que a tensão ou deformação é aplicada). Se for menor que λ_T , “o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente e os processos de relaxação irão dominar o experimento” [26].

Diferentes materiais poliméricos apresentam comportamentos reológicos (e tempos de relaxação) distintos, dependendo de suas características

estruturais (estrutura química, presença de ramificações, aditivação, etc). Isto permite realizar a caracterização de sistemas poliméricos por meio de ensaios reológicos, analisando suas componentes elásticas e viscosas.

Além disso, pode-se ainda estudar o comportamento reológico do polímero durante fluxos de pressão e/ou arraste, de modo a prever e até simular processos de transformação onde tais fluxos são encontrados.

No presente trabalho serão apresentadas algumas propriedades em regime permanente, oscilatório e em regime transiente de cisalhamento, as quais foram selecionadas por se aplicarem ao estudo realizado. Procedeu-se ainda a descrição das técnicas e equipamentos utilizados para a realização das caracterizações reológicas.

2.4.1 Propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento

As propriedades aqui analisadas referem-se àquelas obtidas em fluxos de cisalhamento simples (apenas uma direção de velocidade) e em regime permanente, ou seja, quando suas propriedades não dependem do tempo [26].

2.4.1.1 Viscosidade em regime permanente de cisalhamento

Um material sob a ação de um fluxo cisalhante apresenta uma resistência ao fluxo denominada viscosidade em regime permanente de cisalhamento. “A viscosidade é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, quedas de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem diretamente dessa propriedade” [26].

Polímeros fundidos costumemente apresentam valores de viscosidade que variam de acordo com a taxa de deformação a que estão submetidos, conforme apresenta a Figura 2.9. Observa-se que a curva de viscosidade apresenta um patamar a baixas taxas de cisalhamento. A seguir, há uma região linear de queda da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e, por fim, um novo patamar a altas taxas de cisalhamento. O primeiro patamar é

denominado *plateau* Newtoniano e a medida da viscosidade a baixas taxas (tendendo a zero) é chamada de viscosidade *zero shear* (η_0), a qual é uma medida da resistência do material fundido. Quanto maior seu valor, maior será a resistência do fundido. Estando a resistência do fundido relacionada com a presença de emaranhamentos intermoleculares, η_0 é uma medida do nível de emaranhamento molecular presente no polímero fundido não submetido a esforços de cisalhamento.

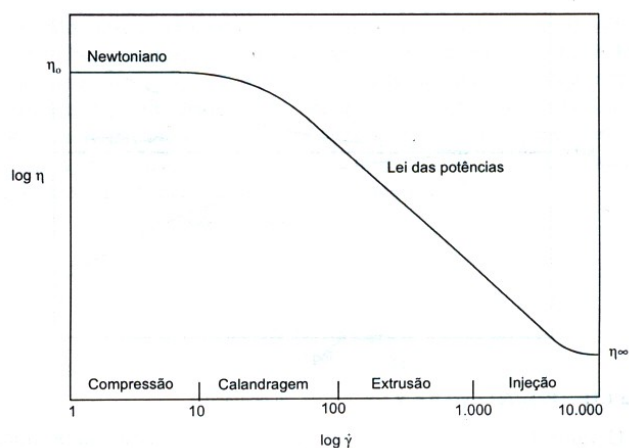


Figura 2.9 Curva de viscosidade em função da taxa de deformação típica de polímeros fundidos em regime permanente de cisalhamento simples [26].

O valor de η_0 depende da temperatura do ensaio, sendo que quanto maior a temperatura, menor é este valor. Além disso, depende da estrutura molecular do polímero e, mais especificamente de sua massa molar. Polímeros com maior massa molar possuem cadeias que ocupam um maior volume hidrodinâmico. Isso promove a ocorrência de emaranhamentos intermoleculares.

Para polímeros ramificados a presença de ramificações pode ou não interferir na resistência do fundido. Isto depende do tamanho das ramificações. Existe um valor crítico de massa (M_c) a partir do qual moléculas poliméricas são capazes de formar emaranhamentos. Assim, segmentos de cadeia com massa maior que M_c formam emaranhamentos. Portanto, para polímeros com ramificações compostas por segmentos de cadeia com massa maior que M_c ,

cada ramificação também está apta a formar emaranhamentos, o que implica em aumento na resistência do fundido.

À medida que maiores taxas de cisalhamento são impostas ao material, os emaranhamentos são desfeitos e o polímero então escoar com menor resistência, conforme representado pela região linear decrescente do gráfico da Figura 2.9. Esse tipo de comportamento é chamado de pseudoplasticidade. A pseudoplasticidade é um fenômeno bastante desejável no caso de processamento, onde altas velocidades são empregadas. A altas taxas de cisalhamento (velocidades), materiais pseudoplásticos apresentam menor viscosidade, o que implica em maior facilidade de fluxo e, conseqüentemente, menores pressão de máquina e temperatura, representando ganhos energéticos durante o processo. Um exemplo é o processo de injeção de plásticos, onde o polímero fundido pseudoplástico, ao percorrer os estreitos canais do molde (alto cisalhamento), tem sua viscosidade reduzida, facilitando o preenchimento das cavidades do molde. A não dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento caracteriza um comportamento denominado newtoniano. Neste caso a viscosidade se apresenta constante mesmo para altas taxas de cisalhamento.

A pseudoplasticidade é uma função da temperatura de ensaio, bem como de características estruturais do material. Polímeros com maior distribuição de massa molar costumam apresentar maior pseudoplasticidade, uma vez que as moléculas menores atuam como plastificante, facilitando o fluxo. Além disso, a presença de ramificações de cadeia também tem sido apontada como tendo uma correlação positiva sobre a pseudoplasticidade.

A amplitude de taxas de cisalhamento em que ocorre a pseudoplasticidade corresponde àquelas usadas na maioria dos processos de transformações para plásticos. Assim, o comportamento reológico dos polímeros fundidos nesta região é de grande interesse em termos de processamento.

Diversos modelos foram usados para descrever a variação da viscosidade de polímeros fundidos em função da taxa de cisalhamento. O mais empregado, em virtude de sua simplicidade e relevância é o Modelo Lei das

Potências. Na região de lei das potências, a viscosidade pode ser descrita pela relação expressa na Equação 2.1:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^n \quad (2.1)$$

em que m é a consistência do material, ou seja, a extrapolação da reta da curva de log (viscosidade) em função do log (taxa de cisalhamento) para uma taxa de cisalhamento 0. n é chamado índice da lei de potências. Seu valor varia entre 0 e 1, sendo 1 para um fluido newtoniano. Quanto menor seu valor maior a pseudoplasticidade, ou seja, mais o polímero se afasta do comportamento newtoniano.

Para taxas de cisalhamento muito altas, a Figura 2.9 descreve o aparecimento de um segundo *plateau* newtoniano. Na prática isso dificilmente é alcançado para polímeros, uma vez que a degradação se torna um problema sério antes que taxas de cisalhamento tão altas sejam atingidas.

2.4.1.2 Primeira e segunda diferença de tensões normais

Quando sujeito a um escoamento em um fluxo simples de cisalhamento, os polímeros fundidos apresentam um comportamento elástico que pode ser avaliado por meio da diferença de tensões normais. Este comportamento é responsável por fenômenos como o inchamento do extrudado e o efeito de Weisemberg. Em ambos os casos, o que se observa é o surgimento de um fluxo normal à direção principal de fluxo.

A elasticidade do fundido ocorre devido à formação de emaranhamentos intermoleculares, os quais armazenam energia elástica, gerando os fenômenos citados. Sua medida deve ser realizada a baixas taxas de cisalhamento, de modo a facilitar a identificação de diferenças estruturais entre diferentes materiais.

2.4.2 Propriedades reológicas em regime oscilatório

Em um escoamento oscilatório a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia com a frequência. Consideremos uma variação da deformação de cisalhamento de forma senoidal, com uma amplitude $\gamma_0\omega$ (em que ω é a frequência). As equações abaixo apresentam as relações para a deformação (Equação 2.2), a taxa de cisalhamento (Equação 2.3) e a tensão de cisalhamento (Equação 2.4) em regime oscilatório de cisalhamento

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.2)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 i e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.4)$$

Como pode-se perceber, para uma deformação variando senoidalmente com o tempo, a tensão de cisalhamento gerada também irá variar de forma senoidal, porém defasada de um ângulo δ com relação à taxa de deformação.

Das relações entre tensão e deformação e entre tensão e taxa de deformação podem ser obtidos, respectivamente, a viscosidade complexa (η^*) e o módulo (G^*) em regime oscilatório (Equação 2.5).

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta \right] \quad (2.5)$$

G^* é chamado de módulo complexo em cisalhamento e é composto por duas componentes, denominadas módulo de armazenamento em cisalhamento, associado à contribuição elástica (Equação 2.6) e módulo de perda em cisalhamento, associado à contribuição viscosa (Equação 2.7):

$$G' = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \right] \quad (2.6)$$

$$G'' = \left[\begin{array}{c} \tau_o \text{sen} \delta \\ \dot{\gamma}_o \end{array} \right] \quad (2.7)$$

A razão entre G'' e G' é conhecida como coeficiente de amortecimento e é expressa pela tangente do ângulo de fase δ , conforme a Equação 2.8:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (2.8)$$

A viscosidade complexa consiste na relação entre tensão e taxa de cisalhamento, expressa na Equação 2.9:

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}_o i} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_o}{\dot{\gamma}_o i} \text{sen} \delta \right] - i \left[\frac{\tau_o}{\dot{\gamma}_o} \text{cos} \delta \right] \quad (2.9)$$

Analogamente ao módulo complexo em cisalhamento, a viscosidade complexa também apresenta duas componentes, as quais são chamadas viscosidade dinâmica (relacionada à contribuição viscosa) e viscosidade imaginária (relacionada à contribuição elástica), expressas nas equações 2.10 e 2.11:

$$\eta' = \left[\frac{\tau_o}{\dot{\gamma}_o} \text{sen} \delta \right] \quad (2.10)$$

$$\eta'' = \left[\frac{\tau_o}{\dot{\gamma}_o} \text{cos} \delta \right] \quad (2.11)$$

η' e η'' estão relacionados aos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') de acordo com as equações 2.12 e 2.13:

$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.12)$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.13)$$

Khanna descreve que as curvas de viscosidade complexa em função da frequência se correlacionam adequadamente com os resultados de viscosidade em regime estacionário de cisalhamento, empregando a regra de Cox-Merz. Contudo, enfatiza o autor, uma cuidadosa interpretação dos resultados deve ser realizada, visto que esta regra é puramente empírica e fruto de coincidência, uma vez que ambas descrevem comportamentos de fluxo distintos. O autor recomenda ainda o uso da reometria oscilatória por ser uma técnica sensível e versátil para a medida de elasticidade e resistência do fundido [28].

Materiais poliméricos apresentam múltiplos espectros de tempos de relaxação, em virtude dos diferentes modos de relaxação que suas cadeias macromoleculares podem sofrer. Isto quer dizer que tempos de relaxação mais longos geralmente referem-se à relaxação da cadeia como um todo, enquanto que tempos mais curtos, da relaxação de pequenas partes da cadeia.

Por meio de análises de cisalhamento oscilatório de baixa amplitude pode-se determinar o espectro de relaxação de polímeros. O espectro de relaxação $H(\lambda)$ pode ser obtido por meio das medidas de G' e G'' , a partir das relações expressas nas equações 2.14 e 2.15:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\omega^2\lambda^2}{1 + \omega^2\lambda^2} d\ln\lambda \quad (2.14)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda)\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} d\ln\lambda \quad (2.15)$$

2.4.3 Propriedades reológicas em regime transiente de cisalhamento

Dentre as principais propriedades reológicas em regime transiente, destacam-se o *stress overshoot*, a relaxação de tensões e a fluência. Detalhes sobre as análises acima podem ser encontrados na literatura [26]. Aqui serão

apresentados fundamentos da técnica de fluência e recuperação da deformação elástica, técnica utilizada durante o trabalho.

Em um experimento de fluência, o polímero é submetido a uma tensão constante e sua deformação é medida como uma função do tempo. Durante o tempo de aplicação da tensão o material escoar, sendo que a deformação final possui uma componente elástica, recuperável ($J_e^0 \tau_0$) e uma componente viscosa, não recuperável ($\tau_0 t_2 / \eta$).

A recuperação elástica ($J_e^0 \tau_0$) pode ser medida após o término da aplicação da tensão e constitui uma característica da elasticidade do material polimérico. Em processos de transformação, quanto mais rapidamente ocorrer a recuperação elástica, menor o nível de tensão interna congelada da peça injetada, ou do filme soprado, por exemplo.

2.4.4 Reometria

Aqui serão apresentadas, sucintamente, as técnicas de reometria capilar e reometria cone e placa, ambas usadas no presente trabalho.

2.4.4.1 Reometria capilar

A reometria capilar é uma das técnicas reométricas mais utilizadas na indústria por empregar taxas de cisalhamento idênticas às utilizadas nos processos de transformação comumente disponíveis na indústria de transformação de plásticos (extrusão e injeção), permitindo avaliar o comportamento viscosimétrico do polímero. Essa técnica consiste, grosso modo, na medida da vazão (Q) em um tubo em função da variação de pressão (ΔP). A Figura 2.10 apresenta uma representação esquemática de um reômetro capilar. Nesse experimento, um tubo capilar é empregado para garantir a linearidade do perfil de velocidade entre as paredes. O polímero granulado ou em pó é colocado em um barril aquecido, onde deve fundir. Um pistão desce sobre a abertura do barril com velocidade de descida controlada e força o polímero a escoar através do capilar. Neste processo é medida a carga de resistência ao fluxo oferecida pelo polímero. Quando a carga se torna

constante, seu valor é anotado e a velocidade de descida do pistão é aumentada. A nova carga é anotada quando seu valor se estabilizar e o processo é repetido para novas velocidades de descida do pistão.

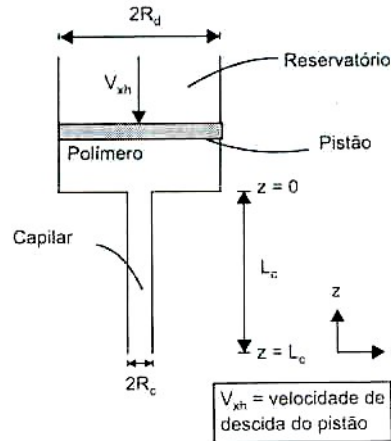


Figura 2.10. Representação esquemática de um reômetro capilar [26].

A vazão de material pode ser determinada pela velocidade de descida do pistão e seu valor, relacionado à taxa de cisalhamento medida na parede do capilar, através da relação $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_c^3}$. A partir da resistência medida na célula de carga do pistão, pode-se obter os valores de pressão e, com eles os valores de tensão de cisalhamento na parede (τ_w), através da relação $\tau_w = \frac{\Delta P}{\pi R_c}$.

Efetuada as devidas correções devido aos efeitos de entrada do capilar (correção de Bagley), devido ao comportamento não-newtoniano do polímero (correção de Rabinowitsch) e outras correções possíveis (correção de atrito do barril, dentre outras), a viscosidade pode ser calculada pela relação $\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}$.

2.4.4.2 Reometria cone e placa

As medidas realizadas com um reômetro capilar são referentes a taxas de cisalhamento médias e altas (acima de $10s^{-1}$). Para medidas a baixas taxas de cisalhamento podem ser empregados reômetros de placas planas paralelas ou reômetros de geometria cone-placa, ilustrados na Figura 2.11.

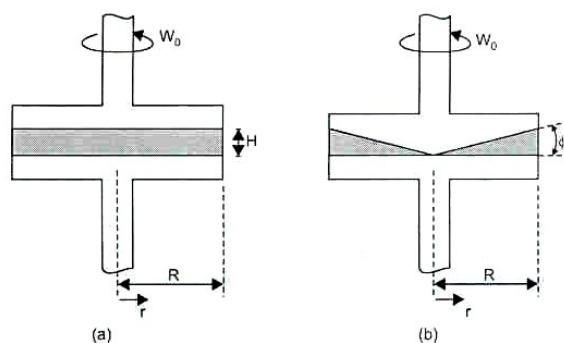


Figura 2.11. Geometrias dos reômetros de (a) placas paralelas; (b) cone e placa [26].

Nos ensaios realizados nestes reômetros, a amostra polimérica situada entre as duas placas ou entre a placa e o cone sofre um fluxo de arraste, imposto através da rotação de uma das placas (ou cone), enquanto que o torque (a força de resistência do polímero à deformação rotacional) é medido. A taxa de cisalhamento na parede pode ser calculada a partir da velocidade angular do disco móvel, o raio dos discos e a separação entre os mesmos. A tensão gerada é obtida a partir do torque medido e do raio dos discos [27]

Em um reômetro do tipo cone e placa, as relações básicas para a viscosidade e a taxa de cisalhamento estão apresentadas nas Equações 2.16 e 2.17.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3T}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \quad (2.16)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{W_0}{\theta_0} \quad (2.17)$$

em que $\eta(\dot{\gamma})$ é a viscosidade em regime permanente de cisalhamento;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento;

R é o raio da placa circular;

θ_0 é o ângulo entre o cone e a placa;

W_0 é a velocidade angular do cone;

T é o torque na placa

A combinação dos resultados reométricos obtidos por placas paralelas (ou cone-placa) e capilar pode ser realizada, gerando-se, assim, uma curva completa de viscosidade em função de taxa de cisalhamento para o polímero analisado, varrendo deste modo um amplo espectro de taxas de cisalhamento, desde que os ensaios sejam realizados à mesma temperatura.

Além disso, reômetros do tipo cone e placa (ou placas paralelas) possibilitam ainda ensaios rotacionais, a partir dos quais são medidas as propriedades viscoelásticas do material.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Fenômenos degradativos durante o (re)processamento do PET

A diminuição na viscosidade intrínseca do PET reciclado é um reflexo de um processo que ocorre em nível molecular, durante o reprocessamento. A ação hidrolítica, mecânica, térmica e/ou termo-oxidativa provocam a quebra nas cadeias macromoleculares durante o processamento, havendo diminuição da massa molar do polímero, que pode ser avaliada indiretamente, a partir do decréscimo na viscosidade intrínseca da resina reprocessada [29].

O processo de quebra das cadeias é gerado por ruptura de ligações químicas primárias que compõem as moléculas poliméricas. A análise termodinâmica das energias de ligação presentes nos grupamentos atômicos da molécula do PET revela que a ligação éster ($\text{CH}_2\text{-O-C}$) é a que apresenta menor energia (84 kcal/mol), sendo, por isso, o elo mais fraco e suscetível aos ataques que ocorrem no processo de degradação [15].

Os mecanismos de degradação citados podem atuar de forma isolada ou conjuntamente, de forma sinérgica [19]. Quanto maior a cristalinidade do material, maior a resistência à degradação do mesmo, uma vez que a água, o oxigênio e outros elementos contaminantes capazes de catalisar a degradação precisam difundir entre as moléculas do polímero, o que ocorre preferencialmente na fase amorfa (não cristalina).

Por sua vez, o processo de degradação gera um polímero altamente cristalino, com comportamento mecânico do tipo frágil (menos de 10% de deformação) [30]. Fann e colaboradores estudaram a cinética de cristalização do PET reciclado a partir de estudos de cristalização dinâmica de blendas de PET reciclado com um PET grau fibra, tendo constatado que o reciclado apresenta uma complexa formação de estruturas cristalinas, oriundas do polímero original e da cisão de cadeias, que gera moléculas de menor tamanho e, portanto, com maior mobilidade para se organizarem em estruturas cristalinas [24]. Em trabalho subsequente, os autores observaram uma taxa de

cristalização mais rápida para o PET reciclado. Por meio de medidas de massa molar por cromatografia em fase gasosa (GPC), técnica capaz de separar cadeias moleculares com diferentes pesos, permitindo a análise da distribuição da massa molar, foi verificado que o decréscimo nas massas molares decorrentes do processo térmico tornou a distribuição de massa molar mais estreita. Os autores concluem afirmando que a quebra das cadeias ocorreu para os segmentos muito longos e “desajeitados”, que apresentam dificuldade de cristalizar [31].

Mancini e Zanin estudaram a reciclagem de um PET grau garrafa após múltiplos passos de reprocessamento. Foi observado que, à medida que são aumentados o número de reciclagens efetuadas com o material, o índice de fluidez, a concentração de grupos terminais carboxílicos e a cristalinidade aumentam, indicando a degradação ocorrida, a qual promoveu ganhos em cristalinidade, conforme os resultados obtidos por Fann. Em termos de propriedades mecânicas, o módulo aumentou, mas a resistência ao impacto, a tenacidade e o alongamento na ruptura diminuíram, indicando a formação de um polímero mais duro e frágil, fruto do incremento na cristalinidade. A dureza (Shore D) e o módulo de flexão apresentaram comportamentos semelhantes, aumentando com o número de reciclagens [32].

Em trabalho posterior, Mancini e Zanin descreveram os mecanismos de degradação existentes baseados nos grupos terminais gerados em cada reação de degradação. Em análises de infra-vermelho, a banda referente à carbonila, região 1746 cm^{-1} do espectro de IV, foi analisada e, a cada nova reciclagem do material, seu valor foi normalizado pela região 1417 cm^{-1} , referente às vibrações das ligações do anel benzeno. Os resultados indicaram um aumento no grau de degradação oxidativa e, para níveis mais altos de degradação, há a possibilidade de escape de acetaldeído e/ou, a ocorrência de fotólise [33]. O acetaldeído liberado é uma substância capaz de migrar da embalagem de PET para o produto acondicionado e modificar o seu gosto, sendo altamente indesejável na indústria de embalagens.

Spinacé e De Paoli estudaram as propriedades colorimétricas do PET reciclado após múltiplos passos de processamento, tendo quantificado o

amarelecimento sofrido em decorrência de processos degradativos. O índice de amarelecimento aumentou seis vezes após cinco ciclos de processamento, devido à formação de substâncias, capazes de absorver luz na região próxima ao UV e o visível, oriundas da cisão de cadeias [34].

Além disso, a degradação pode ser catalisada pela presença de PVC [35], hidróxido de sódio ou detergentes alcalinos vindos do processo de lavagem e remoção do rótulo de embalagens recicladas, e colas éster ou ácidas [36]. A presença de pós desprendidos durante a moagem do material já submetido a vários processos de reciclagem, também gera sérios problemas de processamento, podendo ser eliminada por peneiramento [37]. Durante a degradação ocorre ainda a formação de grupos terminais carboxílicos que foram apontados como catalisadores do processo de degradação termo-oxidativa [38].

Visando minimizar os efeitos da degradação ocorrida nas diversas etapas de processamento do PET durante a reciclagem, Mancini e Zanin efetuaram a injeção direta dos flocos advindos do processo de moagem das garrafas recicladas. Em processos convencionais, os flocos seriam granulados para, posteriormente ser realizada a injeção da resina granulada. Porém, a etapa de extrusão representa mais um ciclo de calor e cisalhamento a que o material será submetido. Os resultados obtidos indicam a boa processabilidade dos flocos no processo de injeção [19].

Paci e La Mantia realizaram um amplo estudo sobre os mecanismos de degradação do PET. Em um misturador, os autores deixaram o material processando a longos tempos de residência e mediram o torque em diferentes situações. A influência da presença de oxigênio, o que diferencia a degradação puramente térmica da termo-oxidativa, foi analisada a partir de ensaios com atmosfera de ar e de nitrogênio. Para atmosfera de nitrogênio os autores não observaram a ocorrência de degradação, mas de reações de transesterificação, em que o torque é aumentado, em decorrência da união de cadeias poliméricas. Em atmosfera de nitrogênio, mesmo amostras de PET contendo umidade apresentaram aumento do torque com o tempo de mistura. Assim, os autores concluem que juntamente com os mecanismos de

degradação térmica e mecânica há a presença de reações químicas de esterificação e/ou eterificação que podem levar ao aumento da massa molar do polímero. O mecanismo de degradação oxidativa parece ser o mais importante.

Devido às dificuldades de controle da degradação oxidativa, o maior objeto de preocupação por parte dos processadores do PET é reduzir a ocorrência de degradação hidrolítica. Assim, a secagem da resina é amplamente ressaltada, uma vez que o PET absorve níveis crescentes de água à medida que a umidade relativa do meio é ampliada. Para reduzir a absorção de água, a resina é cristalizada (a água é absorvida pela região amorfa do material) e a secagem do PET é realizada em sistemas a vácuo ou com ventilação forçada de ar seco. Os principais fabricantes de resina recomendam a redução de teor de umidade do PET para níveis inferiores a 40-50 ppm, antes de sua fusão [39].

Farah e Bretas [40] mediram a degradação de diferentes tipos de poliéster (PET, PBT e PTT) por meio de análises de viscosidade complexa em função do tempo, em um reômetro cone-placa. A técnica se mostrou consistente para esse tipo de análise.

3.2 O PET ramificado

No desenvolvimento de produtos, além de alterações no processo de transformação, busca-se aprimorar as propriedades finais de materiais poliméricos também por modificações na estrutura molecular das resinas, determinada pelas condições de síntese empregadas. As tecnologias de síntese de polímeros têm evoluído continuamente. Exemplos recentes incluem o desenvolvimento de uma técnica de síntese de poliolefinas usando catalisadores metallocênicos, capazes de garantir ao polipropileno (PP) um alto grau de isotaticidade, que permite a conformação do polímero em estruturas mais regulares e, assim, possibilita maior grau de cristalização. Para o polietileno (PE) também observou-se uma constante evolução nos processos de síntese (em especial, nas técnicas de catálise), o que tem permitido a

construção de estruturas poliméricas altamente sofisticadas para atender a requisitos de desempenho específicos.

Embora o estudo do efeito de ramificações longas sobre as propriedades reológicas e sobre o processamento de polímeros esteja mais adiantado para o polietileno (polímero cujo processo de síntese apresentou grande evolução com o surgimento de novos sistemas catalíticos), outros polímeros têm recebido incorporação de ramificações de cadeia longas e têm suas propriedades estudadas. Roxo estudou a adição de ramificações longas a uma poliamida comercial, avaliando as modificações reológicas obtidas, visando à produção de fibras têxteis [41]. Diversas referências foram encontradas para o estudo das modificações nas propriedades reológicas e na processabilidade do poli (tereftalato de etileno) por meio da incorporação de ramificações de cadeias longas. Os trabalhos consultados serão apresentados sob a forma de uma revisão bibliográfica específica para o PET, após a revisão de alguns trabalhos encontrados para o polietileno.

A descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, na década de 50 possibilitou ao polietileno ser sintetizado a baixas pressões, sofrendo uma série de modificações, dentre elas a incorporação de comonômeros de α -olefinas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), que formam ramificações curtas na molécula de PE, diminuindo sua densidade e dificultando sua cristalização [42].

O polietileno surgido neste processo, denominado de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) encontrou grande aceitação no mercado de filmes, em que a menor cristalinidade repercutiu em melhores propriedades óticas e, ainda, os comonômeros incorporados, especialmente o 1-hexeno e 1-octeno, favoreceram a formação de *tie chains*, moléculas que ligam duas lamelas cristalinas e promovem um aumento na resistência à perfuração e ao impacto dos filmes soprados de LLDPE. A Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática da estrutura do polietileno de alta densidade (HDPE), de baixa densidade linear (LLDPE) e de baixa densidade (LDPE).

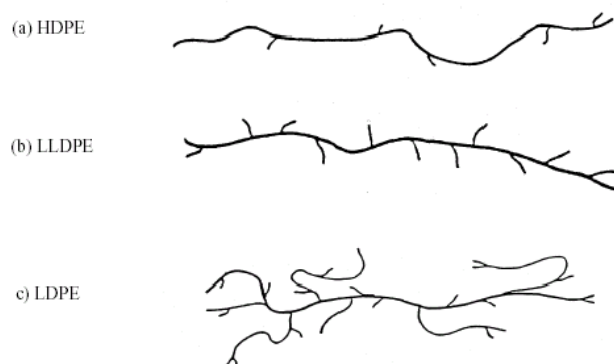


Figura 3.1 Representação esquemática dos polietilenos: (a) de alta densidade; (b) de baixa densidade linear; (c) de baixa densidade [43].

Contudo, os catalisadores Ziegler-Natta são multicêntricos, ou seja, possuem diferentes centros ativos catalíticos, o que leva à formação de polímeros de ampla distribuição da massa molar. Também, não apresentam controle da inserção de comonômeros, que ocorre preferencialmente nas frações de menor massa molar, com aspecto ceroso [44].

A evolução deste processo surgiu com o polietileno linear de baixa densidade sintetizado com o uso de catalisador metalloceno (mLLDPE), de sítio ativo único. O mLLDPE apresenta como características uma estreita distribuição de peso molecular, com polidispersividade tendendo a 2 (estreita distribuição da massa molar) e distribuição uniforme de comonômeros entre as cadeias de diferentes comprimentos. Com isso, apresentam menores frações de polímero de baixa massa molar, o que garante aos filmes processados melhores propriedades organolépticas, boas propriedades óticas, maior limite de resistência, resistência à penetração e tenacidade. Soma-se às vantagens citadas, a possibilidade de redução de espessura dos filmes processados, que apresentam propriedades equivalentes aos de maior espessura de LLDPE sintetizado com catalisador Ziegler-Natta.

Contudo, a estreita distribuição de massa molar torna o mLLDPE difícil de processar. Este polímero apresenta sensibilidade ao cisalhamento menor do que a do LLDPE e bem menor que a do LDPE, como pode ser observado pela pequena variação na viscosidade do mLLDPE com o aumento da taxa de

cisalhamento, representada na Figura 3.2, para polietilenos com índice de fluidez similares.

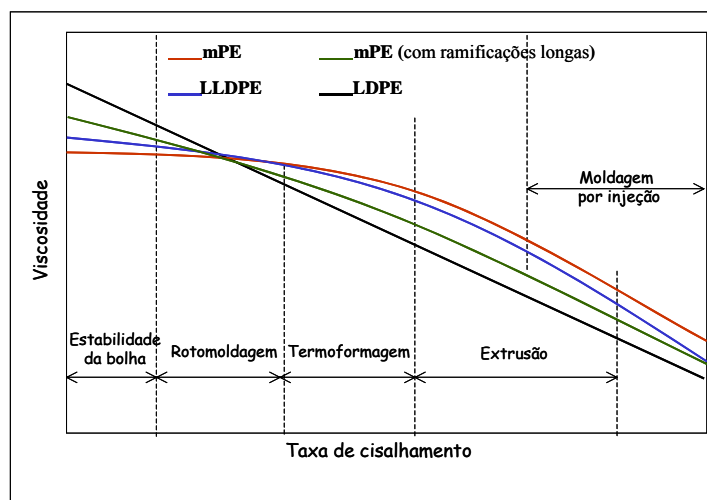


Figura 3.2. Curvas reológicas para o LDPE, LLDPE, mLLDPE e mLLDPE com ramificações de cadeia longas [45].

Na faixa de taxas de cisalhamento em que ocorre o processo de extrusão, a viscosidade do mLLDPE é maior que a observada para o LLDPE e o LDPE, o que implica em maiores pressões de máquina, bem como carga nos motores, requerendo aquecimento da resina a temperaturas mais elevadas.

Na etapa subsequente, de produção de filmes tubulares ou moldagem por sopro, a baixa viscosidade da resina fundida de mLLDPE caracteriza uma baixa resistência e, por conseguinte, insuficiente estabilidade dimensional da pré-forma que está sendo soprada ou do filme tubular que está sendo extrudado.

As deficiências apresentadas pelo mLLDPE são comumente contornadas, adicionando uma pequena fração de LDPE ao mLLDPE. As ramificações longas apresentadas pelo LDPE conferem à mistura maior resistência do fundido (maior viscosidade a baixas taxas de cisalhamento) e maior pseudoplasticidade (menor viscosidade nas taxas de cisalhamento em que ocorre a extrusão).

A adição de pequenas quantidades de ramificações longas (LCB) típicas da estrutura característica do LDPE ao mLLDPE, durante o processo de

síntese, é capaz de promover a processabilidade desta resina. Yan e colaboradores observaram que mesmo a uma pequena densidade de LCB, de 0,44/10000 átomos de carbono (menos de 1 ramificação para cada 6 moléculas de mLLDPE), houve aumento na resistência do fundido e na pseudoplasticidade do polietileno metaloceno, sem promover alterações significativas em propriedades mecânicas [46].

Produtos à base de mLLDPE, com boas características de processamento, contendo ramificações longas já se encontram estabelecidos no mercado (Elite e Affinity, produzidos pela Dow Chemical; Engage, produzido pela DuPont Dow Elastomers) [47].

A Dow Chemical detém atualmente uma das mais avançadas tecnologias de síntese de resinas de mLLDPE, empregando o catalisador Insite do tipo CGT (*constrained geometry catalyst*), que permite a incorporação de comonômeros preferencialmente nas moléculas de maior massa molar. É a chamada incorporação reversa do comonômero [47].

3.2.1 O PET ramificado

O poli (etileno tereftalato) é um poliéster obtido a partir da síntese por policondensação do monômero bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET). O monômero industrialmente é sintetizado a partir de duas rotas de reação.

O BHET pode ser obtido através de uma reação direta de esterificação, em que um diácido (ácido tereftálico) e um diol (etileno glicol) são reagidos, gerando água como subproduto de reação. A água deve ser constantemente retirada do sistema, visando favorecer o equilíbrio da reação no sentido da produção do monômero.

Outra rota para a obtenção do BHET consiste na transesterificação do dimetiltereftalato (DMT) com excesso de dietileno glicol (EG). Além do monômero bis(2-hidroxietil)tereftalato, metanol é coletado através de um processo de destilação. Esta rota, por empregar metanol, o qual apresenta menor ponto de ebulição do que a água, permite trabalhar com temperaturas menores. Além disso, as dificuldades existentes na obtenção do ácido

tereftálico com um alto grau de pureza poderiam fazer com que seu uso fosse preferido [48]. Porém, estima-se que no Brasil, entre 60 e 70% do PET produzido seja via esterificação do ácido tereftálico purificado [33].

A evolução nos processos de síntese de poliésteres incorporou a pós-polimerização no estado sólido, representando um avanço na produção de resinas de alta massa molar. Igualmente passaram a ser incorporados comonômeros para dificultar a cristalização dos poliésteres, garantindo assim alta transparência dos produtos destinados a aplicações como embalagens de bebidas carbonatadas.

Embora o polietileno aparentemente seja o polímero ramificado mais estudado na literatura, por ser um polímero sintetizado por adição, a incorporação de ramificações de cadeia longas no PE envolve reações laterais de difícil controle, uma vez que fenômenos conhecidos como *backbitting*, que correspondem à reação de uma terminação de cadeia com um grupo dentro da cadeia, podem estar competindo, gerando ramificações curtas. O efeito de ramificação em polímeros de policondensação tem sido muito pouco investigado [49]. Contudo, a introdução de ramificações de cadeia longas em polímeros de policondensação apresenta a vantagem de que a reação capaz de promover ramificações longas é a mesma reação principal do mecanismo normal de policondensação [50].

A modificação reológica do PET pode ser realizada: (1) durante a policondensação; (2) por reação no estado sólido na presença de um modificador; (3) após o reator, por extrusão reativa [51].

A reação no estado sólido consiste em um processo lento, que requer equipamentos especiais para operação em grande escala. Por outro lado, a extrusão reativa é mais rápida, podendo ser facilmente aplicada durante o processamento do fundido. Sua dificuldade reside no controle da concentração de extensor de cadeia, no tempo de residência do polímero na extrusora e nas temperaturas de trabalho [52].

Durante o processo de extrusão reativa, polímeros de baixa massa molar, como, por exemplo, poliésteres advindos de uma operação de

reciclagem, reagem com os extensores de cadeia, formando pontes entre duas macromoléculas, unindo-as e, portanto, aumentando a massa molar significativamente [53]. Dependendo da estrutura do extensor de cadeia usado, a reação pode ser acompanhada por formação de ramificações ou até ligações cruzadas, dando origem a um polímero de elevada massa molar e propriedades significativamente diferentes [52].

Alguns extensores de cadeia comumente usados são: diepóxidos, diisocianatos, dianidridos, bis-oxazolinóis, carbodiimidas e bis-dihidrooxazinas [54]. Torres e colaboradores avaliaram a extensão de cadeia com diisocianatos para o PET virgem e o PET reciclado, observando o efeito da extensão de cadeia sobre as propriedades térmicas e mecânicas do reciclado [54]. Bikiaris e Karayannidis analisaram as propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas de resinas PET modificadas com diepóxidos [53]. Ambos os estudos não efetuaram uma caracterização mais completa do polímero modificado para avaliar o quanto os efeitos estudados devem-se à extensão de cadeia ou à presença de ramificações.

Young e colaboradores estudaram a extrusão reativa do PET com um diepóxido e um copolímero de etileno/metacrilato de glicidila, objetivando aumentar a massa molar do PET para a produção de espumas [55]. Os autores também analisaram reologicamente o efeito da modificação, através de reometria a baixas taxas de cisalhamento em regime permanente de cisalhamento e reometria rotacional, utilizando um reômetro de placas paralelas. O PET modificado apresentou maior viscosidade complexa a baixas frequências e um desvio ligeiramente maior do comportamento newtoniano.

Yilmazer e colaboradores [51] avaliaram as características viscoelásticas de resinas PET lineares e com extensão de cadeia/ramificação. As resinas, modificadas com anidrido e epóxi e a resina linear apresentaram alta viscosidade intrínseca ($\sim 0,95$), ideal para produção de espumas. Apresentaram também maior resistência do fundido e maior pseudoplasticidade, quando comparadas à resina linear, além de maior elasticidade do fundido. Para este último resultado, os autores analisaram os valores de G' e G'' , além de calcularem o espectro de tempos de relaxação para as resinas analisadas. A

partir do espectro de relaxação, foi possível calcular a densidade de emaranhamentos e a massa molar entre os emaranhamentos.

Incarinato e colaboradores [52] analisaram a extensão de cadeia de resíduos industriais de PET de baixa viscosidade intrínseca ($VI=0,48\text{dL/g}$), com PMDA (dianidrido piromelítico). Sendo um composto tetrafuncional, o PMDA pode gerar ramificações. A caracterização estrutural ocorreu por cromatografia (GPC) e por medidas de VI, observando o aumento da massa molar e da distribuição de massa molar, com o aumento do teor de PMDA na reação. Por meio de ensaios reológicos dinâmicos e em regime permanente de cisalhamento, realizados em reômetros de placas paralelas e capilar, observaram maior viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e maior pseudoplasticidade para o polímero modificado. Através de medidas de resistência do fundido, esses autores observaram que o tratamento pode ser efetivo para o uso do PET reciclado em aplicações que requerem um alto valor nessa propriedade, como, por exemplo, no sopro de filmes e garrafas.

Nos estudos acima apresentados a extrusão reativa promoveu aumento na massa molar do PET (medido por GPC ou viscosidade intrínseca) e melhorias na processabilidade (medida a partir dos ensaios reométricos ou diretamente no equipamento de transformação). Tais estudos contribuem, portanto, para a compreensão do efeito da extrusão reativa sobre as propriedades do PET virgem ou reciclado, possibilitando a expansão no número de aplicações a que o mesmo pode ser destinado. Contudo, no processo de extrusão reativa parece haver pouco controle sobre o nível de formação de ramificações de cadeias nas moléculas do polímero durante a extrusão. Assim, não é possível separar os efeitos de alargamento da distribuição da massa molar e de formação de ramificações longas sobre os ganhos em pseudoplasticidade do polímero, uma vez que ambos os efeitos contribuem para a maior pseudoplasticidade do polímero tratado [56].

Os trabalhos de síntese de PET ramificado começaram na década de 80, com publicações de Manaresi, onde dados experimentais e teoria puderam ser correlacionados [57,58]. Langla e Strazielle também contribuíram através

da determinação das massas molares por técnicas de espalhamento de luz e osmometria de membrana [59].

Weisskopf [50] estudou a síntese de PET com 1,1,1-trihidroximetil propano (THP) e pentaeritritol, comonômeros tri e tetra-funcionais, respectivamente. Por meio de análises combinadas de GPC e viscosimetria, o autor observou que a funcionalidade dos comonômeros empregados se mantém próxima aos valores teóricos (3 e 4) apenas para baixas concentrações ($\leq 0,2\% \text{mol}$).

Hess, Hirt e Oppermann sintetizaram o PET ramificado com teores de até 0,40%mol de trimetilolpropano (TMP), para a produção de fibras. Os autores observaram que a uma mesma velocidade de puxamento, o poliéster ramificado apresentou fibras menos orientadas do que as fibras processadas a partir do PET linear. Para semelhantes graus de orientação, o poliéster ramificado pode ser processado a taxas de estiramento maiores do que o linear, o que implica em ganhos econômicos relacionados à processabilidade [60].

Embora tenham empregado comonômeros diferentes – trimetilol etano (TME) e pentaeritritol, até 0,15%mol - Yoon e colaboradores atestam os resultados obtidos por Hess, Hirt e Oppermann quanto à possibilidade de maior velocidade de puxamento de fibras para um polímero ramificado, mostrando que o nível de orientação em fibras decai com o aumento do teor de comonômero, sendo a queda mais acentuada para maiores velocidades de puxamento. Para massas molares (M_w) e polidispersividade (M_w/M_n) semelhantes dos polímeros sintetizados com agente trifuncional, as análises reológicas realizadas por reometria capilar revelaram maior desvio do comportamento newtoniano para as amostras contendo maior fração de comonômeros [61].

Rosu, Shanks e Bhattacharya sintetizaram um PET ramificado através do uso de comonômeros tri (glicerol, 2-7 mol%) e tetrafuncionais (pentaeritritol, 3-5 mol%). Um comonômero monofuncional também foi empregado para evitar a formação de ligações cruzadas. Um PET linear também foi sintetizado e usado como material de referência. Os polímeros foram submetidos a pós-

polimerização no estado sólido (SSP) para aumentar a massa molar. Os autores observaram que a SSP não apenas aumentou a massa molar, mas também a cristalinidade e a temperatura de cristalização e fusão das amostras ramificadas [62].

Na grande maioria dos estudos apresentados, a introdução de ramificações de cadeia longas nas cadeias de polímeros essencialmente lineares gerou um aumento de massa molar e da distribuição de massa molar. Assim, existe uma grande dificuldade em separar os efeitos do aumento de massa molar / introdução de ramificações de cadeia longas sobre a *zero shear viscosity* e do aumento na distribuição da massa molar / introdução de ramificações de cadeia longas sobre o aumento na pseudoplasticidade (*shear thinning*).

Harrell e Nakajima [56] descrevem que para polímeros ramificados contendo ramificações de cadeia longa com valores de massa molar menor que 3 a 4 vezes o valor de M_c (massa molar crítica para a ocorrência de emaranhamentos), a *zero shear viscosity* deste polímero é menor do que a de polímeros lineares. Para massas molares de ramificações maiores que 3 a 4 vezes M_c , a *zero shear viscosity* do polímero ramificado será maior do que a do polímero linear.

Yan e colaboradores descrevem o efeito da introdução das ramificações de cadeia longas sobre a pseudoplasticidade. A inserção de LCB promove um aumento no número de emaranhamentos entre cadeias, desde que as cadeias laterais sejam suficientemente maiores do que uma massa molar crítica M_c . Porém, um efeito oposto é a diminuição do volume hidrodinâmico das moléculas poliméricas. Assim, a baixas taxas de cisalhamento, polímeros com ramificações longas devem apresentar viscosidades maiores devido ao alto número de emaranhamentos. À medida que taxas de cisalhamentos maiores são aplicadas, as moléculas se apresentam mais desemaranhadas, devido ao seu menor volume hidrodinâmico. Com isso, o polímero apresentará menores viscosidades a altas taxas de cisalhamento [46].

Em estudos posteriores, Rosu e colaboradores misturaram as resinas de PET ramificado com resinas de PET linear e estudaram o efeito da

incorporação de um polímero com ramificações longas sobre as propriedades reológicas em estado permanente de cisalhamento para o PET linear. As blendas apresentaram maior *zero shear viscosity* (viscosidade a baixas taxas de cisalhamento) e maior *shear thinning* (pseudoplasticidade), de modo que sua viscosidade do fundido decresce para valores abaixo daqueles observados para o PET linear a altas taxas de cisalhamento [2].

A análise das propriedades em regime oscilatório (dinâmico) revelaram que, para teores crescentes de comonômeros, podem ser observadas maiores viscosidades complexas a baixas frequências e maiores elasticidades (G'). Os autores atribuem tal efeito à presença de ramificações longas geradas com a mistura de PET ramificado ao PET linear

Polímeros com comportamento reológico essencialmente Newtoniano (como o caso do PET) apresentam sua viscosidade praticamente constante mesmo a altas taxas de cisalhamento. Isso representa uma série de dificuldades de processamento, requerendo maior energia de máquina e temperatura para seu processamento. O uso do PET ramificado aumenta o caráter não-newtoniano do PET, o que sugere sua utilização como um aditivo de processamento para poliésteres lineares [63].

A mesma conclusão acima apresentada foi obtida por Hudson e colaboradores, para os quais as propriedades no estado sólido do PET ramificado podem apresentar-se limitadas com relação a polímeros lineares, embora ofereçam a possibilidade de maior facilidade de processamento, sendo, por isso, indicados como aditivos de processamento para resinas lineares [3].

Carvalho analisou as propriedades térmicas e reológicas de diferentes PETs ramificados sintetizados com comonômero trifuncional. O PET ramificado apresentou maior viscosidade do fundido e maiores dificuldades de cristalização [64].

A adição de polímeros com ramificações de cadeia longas para atuar como auxiliares durante o processamento de polímeros essencialmente lineares não é um fato desconhecido pela indústria. As práticas de processamento de LLDPE para a produção de filmes recomendam a mistura de

até 30% de LDPE visando a melhorias na estabilidade da bolha e até nas propriedades óticas, intrinsecamente relacionadas com as propriedades reológicas do material [42].

Deste modo, a análise da influência da presença de um segundo polímero contendo ramificações longas sobre as propriedades reológicas do PET reciclado poderá ser realizada, de modo a confrontar os resultados obtidos com aqueles existentes na literatura para o PET e para o LLDPE.

Espera-se com os resultados deste trabalho contribuir para a geração de conhecimento sobre estrutura e processamento do PET ramificado, bem como para a investigação de formas de agregação de valor ao PET reciclado.

4 Materiais e métodos

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma dos materiais e métodos utilizados no presente trabalho.

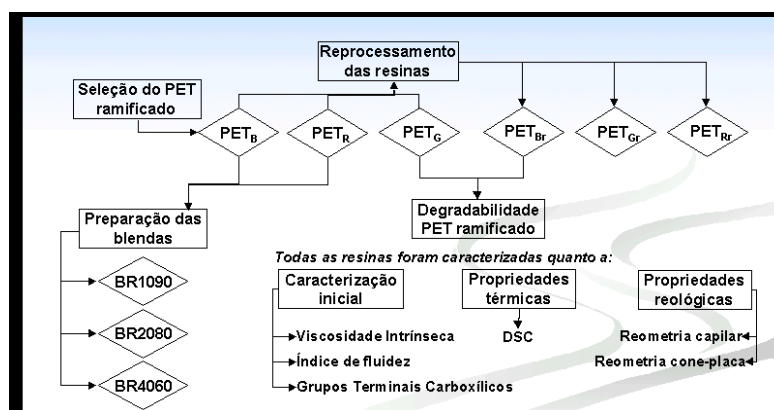


Figura 4.1. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no trabalho.

Inicialmente foi feita a seleção dos materiais, especialmente do PET ramificado, a partir de duas resinas ramificadas desenvolvidas por Carvalho [64]. O autor, em seu trabalho de doutoramento, desenvolveu duas resinas ramificadas a partir da adição de 0,03 e 0,15% de um comonômero trifuncional (o trimetilolpropano). A estrutura do polímero formado pode ser representada segundo o esquema expresso na Figura 4.2. Outros pontos de ramificação podem coexistir em uma mesma molécula, formando estruturas com maior ou menor número de ramificações.

Realizaram-se ensaios de viscosidade em regime oscilatório com ambas as resinas. Para um melhor aproveitamento do efeito da ramificação e, com base nos resultados preliminares, escolheu-se trabalhar com a resina sintetizada com 0,15% de agente ramificante. Esse polímero foi então denominado PET ramificado (PET_B).

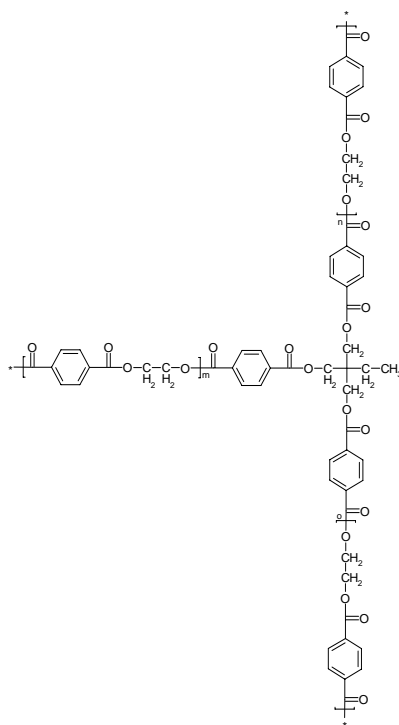


Figura 4.2. Representação esquemática de uma molécula de PET ramificado.

O PET grau garrafa (PET_G) serviu como referência uma vez que é destinado à aplicação de maior interesse para o trabalho. O PET reciclado (PET_R) utilizado foi uma resina reciclada a partir de resíduos industriais de pré-formas. Todas as resinas foram avaliadas quanto a caracterização inicial, propriedades térmicas e reológicas.

Tendo em vista a necessidade de um novo ciclo de processamento para a preparação das blendas (em uma 2^a etapa), este mesmo procedimento foi aplicado para as resinas PET_B, PET_G e PET_R, com o objetivo de estudar o efeito do processamento sobre as propriedades analisadas. Nesta 1^a etapa, foram geradas as resinas PET_{Br}, PET_{Gr} e PET_{Rr}, a partir do reprocessamento do polímero ramificado, do grau garrafa e do reciclado, respectivamente. Todas foram caracterizadas usando as mesmas técnicas utilizadas para as resinas originais.

As blendas com 10, 20 e 40% de resina ramificada foram produzidas utilizando as condições de processamento utilizadas para as resinas reprocessadas. Procedeu-se a caracterização, conforme os procedimentos

utilizados anteriormente. Os dados obtidos foram comparados com aqueles das resinas reprocessadas PET_{Br} e PET_{Rr} , os quais podem ser considerados como os componentes puros.

Uma vez que resultados similares resultaram da caracterização do PET_{Br} e do PET_G , procedeu-se a avaliação do efeito da presença de ramificações de cadeia sobre as condições de degradação destas duas resinas.

Antes de cada ensaio e do processamento foi realizada a secagem do PET (em grânulos ou em pó) por 5 horas a $150^{\circ}C$, em estufa a vácuo.

Os materiais e métodos utilizados estão descritos de maneira mais detalhada no texto que se segue.

4.1 Seleção dos materiais

Inicialmente foi feita a seleção de uma resina ramificada apropriada. Para isso foram avaliadas duas resinas sintetizadas por Carvalho com diferentes teores de agente ramificante, conforme a Tabela 4.1, que apresenta ainda as viscosidades intrínsecas nominais de cada material. Ambas as resinas haviam sofrido um processo de pós-condensação no estado sólido, cuja duração está indicada na tabela.

Tabela 4.1. Características das resinas ramificadas avaliadas.

Resina	tempo pós-condensação (h)	Teor de agente ramificante (% massa)	VI (dL/g)*
A	4	0,03	0,808
B**	6	0,15	0,909

* os valores de VI são para um sistema de medida com ortoclorofenol, a $30^{\circ}C$

** resina utilizada no presente trabalho

Considerando a vantagem de utilização de uma resina ramificada em virtude de suas propriedades viscoelásticas, procedeu-se a caracterização reológica das resinas A e B, avaliando a viscosidade complexa e os módulos

de armazenamento (G') e perda (G'') em cisalhamento. Em virtude de seu maior módulo de armazenamento, o qual está associado com a elasticidade do material, a resina B foi escolhida para os ensaios subseqüentes.

A resina PET grau garrafa utilizada foi a Rhopet S80, fornecido pela empresa Mossi & Ghisolfi (M&G), antiga Rhodia-Ster, de Poços de Caldas-MG. Trata-se também de uma resina pós-condensada no estado sólido, com viscosidade intrínseca nominal de 0,780 dL/g (medido em ortoclorofenol/30°C).

O PET reciclado usado foi uma resina comercial fornecido pela empresa RECIPET, de Indaiatuba. O material se encontra na forma de grânulos, advindos da reciclagem de resíduos industriais constituídos por pré-formas injetadas. Não há registro de VI nominal por parte da empresa.

4.2 Preparação das blendas e reprocessamento das resinas

Blendas de PET reciclado e PET ramificado foram confeccionadas, em composições com 10, 20 e 40% de PET ramificado. Para isso, inicialmente ambas as resinas foram pulverizadas separadamente em um moinho criogênico. As resinas pulverizadas foram secadas, em estufa a vácuo, a 150°C por 5 horas e resfriadas até a temperatura ambiente ainda dentro da estufa, sob vácuo. Durante o processamento, bandejas contendo os respectivos materiais foram retiradas da estufa rapidamente e alimentadas no funil de uma extrusora rosca dupla. As condições de processamento utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.2. O material fundido ao sair da extrusora foi resfriado em banho de água e cortado continuamente sobre a forma de grânulos.

Tabela 4.2. Parâmetros de extrusão empregados.

Extrusão					
Zonas de aquecimento	1	2	3	4	5
Perfil de temperaturas (°C)	203	235	240	240	245
Rotação da rosca (RPM)	120				
Temperatura do fundido (°C)	256*				

* a temperatura do fundido praticamente não variou durante a confecção das blendas e o reprocessamento das resinas, à exceção do reprocessamento da resina ramificada, para a qual a temperatura do fundido subiu para 262°C,

O procedimento acima, embora bastante empregado em processos comerciais, impõe altos índices de degradação das resinas. Assim, as blendas processadas conforme o procedimento descrito não podem ser efetivamente comparadas com as resinas não processados (PET ramificado, PET grau garrafa e PET reciclado). Para efeito de comparação nas análises subseqüentes, realizou-se o reprocessamento das resinas sob as mesmas condições empregadas para a confecção das blendas.

Durante o reprocessamento a extrusão ocorreu de forma similar, à exceção da temperatura do fundido, a qual foi maior para o PET ramificado. Isto pode ser atribuída ao aquecimento viscoso em função da maior viscosidade apresentada pela resina (conforme Tabela 1).

Ao final desta etapa estão disponíveis 9 materiais para análise:

- resinas iniciais de PET ramificado, PET grau garrafa e PET reciclado;
- blendas confeccionadas a partir de PET ramificado e PET reciclado em formulações com 10, 20 e 40% de PET ramificado;
- resinas reprocessadas a partir das resinas iniciais de PET ramificado, PET grau garrafa e PET reciclado.

Um resumo dos materiais utilizados no presente trabalho, contendo a nomenclatura a ser utilizada doravante para descrever as resinas analisadas, bem como uma breve descrição de cada resina está apresentada na Tabela 4.3. Os índices B, G e R referem-se a ramificado (do inglês *branched*), grau garrafa e reciclado. Um índice r (minúsculo) ao final aponta para a resina reprocessada a partir daquela cuja nomenclatura anterior indica.

Tabela 4.3. Nomenclatura e descrição dos materiais

	Nomenclatura	Descrição
Iniciais	PET _G	Resina PET virgem comercial grau garrafa S80
	PET _B	Resina PET ramificado
	PET _R	Resina comercial de PET reciclado (pré-formas)
Blendas	BR1090	Blenda PET _B / PET _R com formulação 10/90
	BR2080	Blenda PET _B / PET _R com formulação 20/80
	BR4060	Blenda PET _B / PET _R com formulação 40/60
Reprocessadas	PET _{Gr}	Resina reprocessada a partir do PET _G
	PET _{Br}	Resina reprocessada a partir do PET _B
	PET _{Rr}	Resina reprocessada a partir do PET _R

4.3 Caracterização inicial

Todas as resinas foram inicialmente caracterizadas quanto a viscosidade intrínseca, índice de fluidez e número de grupamentos terminais carboxílicos. As técnicas utilizadas são apresentadas resumidamente a seguir.

4.3.1 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ (VI) foi determinada de acordo com a norma ASTM 4603 [65]. Todas as amostras foram previamente secas por 5 horas a 150°C. Determinou-se que 15 mL de solução era suficiente para realização das medidas, que foram realizadas em duplicata, sendo medido três tempos para cada amostra.

Pesou-se entre 74,28 e 75,78 mg das amostras em um balão volumétrico de 15 mL, completou-se o balão com uma solução previamente preparada de fenol/1,1,2,2 tetracloroetano (60/40% em massa) à 30°C e dissolveu-se a amostra com agitação a uma temperatura em torno de 110°C por aproximadamente 15 minutos. Após a amostra ser resfriada a temperatura

ambiente, seu conteúdo foi colocado no viscosímetro Ubbelohde tipo 1C limpo e seco. O conjunto foi colocado em um banho estável de água a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos, quando então iniciou-se a medida. A mesma consistiu na determinação do tempo que a solução polimérica levou para fluir em uma região estabelecida do viscosímetro. A cada nova medida o viscosímetro foi lavado com a solução de fenol/1,1,2,2 tetracloroetano e acetona, sendo posteriormente seco com fluxo de nitrogênio.

A partir da equação de Billmeyer (Equação 4.1) utilizada para estabelecer uma relação empírica entre a viscosidade intrínseca e a relativa, esta última diretamente relacionada com o tempo, determinou-se a viscosidade intrínseca:

$$[\eta] = \frac{0,25(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})}{c} \quad (4.1)$$

onde c é a concentração em g/dL e $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$, sendo t o tempo de fluxo médio da solução polimérica e t_0 o tempo de fluxo médio do solvente, ambos medidos em segundos.

Esta técnica, que utiliza para medida uma única concentração de polímero/reagente consiste em uma adaptação do método originalmente proposto, em que cinco diferentes concentrações eram preparadas e, com base em uma extrapolação para a concentração zero a viscosidade intrínseca era determinada. A nova técnica, por sua maior economia de tempo e recursos (solvente e polímero) tem sido preferida.

4.3.2 Grupos terminais carboxílicos

A determinação de grupos terminais carboxílicos (GTC) foi realizada utilizando-se o método de Pohl especialmente desenvolvido para o PET. Este método baseia-se na titulação ácido-base e determinação colorimétrica com indicador adequado, conforme as seguintes etapas:

4.3.2.1 *Preparação da solução de NaOH em álcool benzílico*

Pesou-se aproximadamente 0,41 g de hidróxido de sódio e dissolveu-se em 10 mL metanol (P.A., Merck), diluindo-se em até 100 mL de álcool benzílico (P.A., Merck). Para a dissolução do NaOH em metanol utilizou-se banho de ultra-som. Esta solução foi padronizada com uma solução de ácido clorídrico com normalidade aproximada de 0,1 N.

4.3.2.2 *Preparação do indicador vermelho de fenol*

Pesou-se 0,01 g do sal, dissolveu-se em etanol (P.A. Merck) e diluiu-se em água destilada até 10 mL. Este indicador apresenta uma detecção em faixa estreita de pH, variando de 6,8 (amarelo), 7,0 (laranja) e 7,2 (vermelho).

4.3.2.3 *Titulação das amostras*

Pesou-se entre 0,100 a 0,200 g da amostra em um erlemeyer com rosca, adicionou-se 10 mL de álcool benzílico e aqueceu-se a aproximadamente 200^oC em banho de silicone, com agitação magnética até a dissolução do polímero. A amostra foi resfriada por aproximadamente 10 segundos em um banho de água a temperatura ambiente. Adicionou-se rapidamente 10 mL de clorofórmio e duas gotas do indicador vermelho de fenol, evitando-se assim a formação de um gel. Esta solução foi titulada com a solução de NaOH em álcool benzílico 0,1 N, utilizando-se uma microseringa de 0,2 mL. A titulação foi encerrada quando a solução inicialmente amarela passou para coloração rosa, persistindo por mais de 10 s. Foi realizada uma titulação do branco (10 mL de álcool benzílico + 10 mL de clorofórmio) com o intuito de verificar a quantidade de ácidos livres presentes no mesmo. Se o volume de solução utilizado na titulação do branco exceder 15 µL, uma nova destilação dos reagentes deve ser realizada. O resultado dos grupos terminais carboxílicos é calculado pela Equação 4.2. Segundo Pohl, do resultado obtido deve ser descontado 0,0016 mmol/g, a fim de subtrair a eventual degradação que tenha ocorrido durante a medida.

$$[COOH] = \frac{(V_{solução} - V_{branco}) \times M_{solução}}{massa(g)} - 0,0016 \quad (4.2)$$

onde, $V_{\text{solução}}$ é o volume da solução de NaOH em álcool benzílico em mL, V_{branco} é o volume utilizado na titulação do branco em mL, $M_{\text{solução}}$ é a molaridade da solução de NaOH em álcool benzílico (mol/L).

O resultado, obtido em mmol/g, é a concentração de grupos terminais carboxílicos no polímero, obtido a partir de uma média de dois ensaios.

4.3.3 Índice de fluidez

O índice de fluidez (MFI – do inglês *Melt Flow Index*) é uma medida da quantidade de fundido capaz de fluir através de um capilar sob a ação de uma carga específica. O equipamento, denominado plastômetro, pode ser considerado um reômetro, o qual opera com carga constante.

O material em grânulos foi alimentado em um barril aquecido a 260°C. Após um tempo de 1 minuto para a fusão, uma carga foi imposta ao material por meio de um pistão com um peso na extremidade. O peso utilizado foi de 2,16kg. A quantidade de material que saiu através do capilar em intervalos de 15 segundos foi pesada.

Cada material foi analisado em duplicata, sendo que para cada análise 3 medidas foram tomadas. A partir dos valores obtidos calculou-se o índice de fluidez (g/10min).

O procedimento acima descrito foi testado para outras condições de análise, conforme a norma ASTM D1238-90b [66], variando a carga e temperatura, bem como os intervalos de tempo para tomada dos resultados. A condição utilizada apresentou menor dispersão nos dados em virtude de menor degradação durante o ensaio.

Uma dificuldade deste ensaio consiste em evitar a degradação das amostras durante sua realização, em decorrência da ação combinada de umidade e temperatura (no plastômetro). Para o presente ensaio as amostras após retiradas da estufa foram condicionadas em dissecador e ensaiadas rapidamente, de modo a reduzir o tempo de exposição às altas temperaturas.

4.4 Propriedades térmicas

Análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram empregadas com o intuito de verificar variações nas temperaturas de fusão, cristalização e de transição vítrea e nas entalpias de fusão e cristalização dos materiais. O equipamento utilizado foi o DSC 7 da Perkin Elmer, em sucessivas corridas de aquecimento, resfriamento e novo aquecimento. As temperaturas empregadas foram de 50^oC a 300^oC, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10^oC/min. A calibração foi realizada com Índio. As massas das amostras variou entre 8,0 e 12,0 mg.

Após o primeiro aquecimento a temperatura do forno foi mantida a 300^oC por 10 minutos para a destruição da história térmica do material. Aproximadamente 8 mg de cada material foram usados na forma de pó.

A temperatura de fusão, T_m , que é uma transição endotérmica de primeira ordem em termos termodinâmicos, envolve mudanças associadas às regiões cristalinas do polímero e aparece nos termogramas de DSC como um pico endotérmico. Por outro lado, a temperatura de cristalização, T_c , ocorre como um pico exotérmico em temperaturas inferiores àquelas encontradas para T_m . Os valores descritos para a T_m são referentes tanto a primeira, quanto a segunda varredura realizada no material, uma vez que estas transições podem ser afetadas pela história térmica do material. A porcentagem de cristalinidade das amostras foi determinada considerando-se o ΔH_m da amostra e a entalpia de fusão do PET 100% cristalino (135 J/g) segundo a Equação 4.3:

$$X_c (\%) = \left(\frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{100\%}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde, $\Delta H_{\text{fusão}}$ é a entalpia de fusão para as amostras de PET e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o PET 100% cristalino.

Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

4.5 Propriedades reológicas

As propriedades reológicas de cada material foram avaliadas empregando um conjunto de técnicas complementares.

Antes a cada ensaio as amostras foram secadas em estufa a vácuo a 150°C por 5 horas. Em cada análise o material foi rapidamente retirado da estufa (a vácuo) e alimentado no reômetro utilizado, visando minimizar a absorção de umidade do ar.

4.5.1 Ensaios em regime permanente de cisalhamento

A viscosidade dos materiais foi determinada em regime permanente de cisalhamento para altas e baixas taxas de cisalhamento, em reômetros do tipo capilar e cone e placa, respectivamente. Em reômetro cone e placa, mediu-se ainda em regime permanente de cisalhamento a 1ª diferença de tensões normais.

4.5.1.1 Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento

A viscosidade em regime permanente de cisalhamento (no estado estacionário) foi medida para altas taxas de cisalhamento em um reômetro capilar Instron 4467. As temperaturas utilizadas, bem como as dimensões do capilar e o perfil de velocidades empregados estão apresentados na Tabela 4.4. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 4.4. Condições de ensaio no reômetro capilar

Temperatura do barril (°C)											
260					270						
Capilar											
L_{capilar} (in)	1,0047				L/D_{capilar}			33			
D_{capilar} (in)	0,0300										
Pistão											
Velocidade (mm/min)	3,6	7,3	14,5	21,8	36,3	72,6	145	218	290	363	
Atrito no barril (N)	19,32							18,52			

Para cada velocidade de descida do pistão foi medido o atrito do pistão com o barril (sem material). Os resultados encontram-se na Tabela 4.4 e foram usados para a correção da tensão de cisalhamento na parede. A Correção de Rabinowitsch foi utilizada para corrigir o desvio do comportamento Newtoniano e a Correção de Bagley não foi utilizada, pois a razão (L/D) do capilar foi igual a 33.

4.5.1.2 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e 1ª diferença de tensões normais

As medidas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e 1ª diferença de tensões normais foram feitas em um reômetro ARES de deformação controlada com *fixtures* com geometria do tipo cone e placa, com diâmetro de 25,0 mm, ângulo do cone de 0,0999 rad e espaçamento de 0,048 mm. As temperaturas de ensaio utilizadas foram 260 e 270°C. As taxas de cisalhamento empregadas foram de 0,05 a 100 s⁻¹, com tempo de espera de 20s e tempo de medida de 30s. A câmara aquecida foi alimentada com circulação de gás inerte (N₂).

Os resultados obtidos para a viscosidade foram analisados e, posteriormente, comparados com os resultados de viscosidade complexa em regime oscilatório de cisalhamento.

As curvas de viscosidade obtidas pelas diferentes técnicas (reometria cone e placa e capilar) forneceram dados sobre a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (cone e placa) e a médias e altas taxas de cisalhamento (capilar). A união dos resultados obtidos pelas duas técnicas permitiu a obtenção de curvas completas de viscosidade para um amplo espectro de taxas de cisalhamento.

4.5.2 Viscosidade complexa em regime oscilatório de cisalhamento

A viscosidade complexa e os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em cisalhamento foram obtidos por meio de ensaio em regime oscilatório de cisalhamento.

Os ensaios foram realizados em reômetro SR-2000, de tensão controlada, com *fixtures* do tipo cone e placa, com as mesmas especificações daquelas utilizadas no ARES. As temperaturas de ensaio foram de 260 e 270°C. As frequências de oscilação empregadas variaram entre 0,1 e 500 rad/s.

4.5.3 Medidas de Fluência e recuperação elástica

No ensaio de fluência, uma tensão cisalhante de 1000 Pa foi imposta ao material em um reômetro SR-200 (geometria cone e placa, idêntica à utilizada nos demais ensaios e descrita anteriormente). Em virtude de sua natureza viscoelástica, polímeros fundidos apresentam uma deformação viscosa cujo valor varia em função do tempo. Essa deformação foi medida até 300s. A partir de então a tensão foi retirada e o material apresentou uma recuperação que foi medida até 600s após a retirada da carga. Os ensaios foram realizados a 270°C.

4.5.4 Medidas de degradação em PET ramificado e PET grau garrafa

As resinas PET_{Br} e PET_G, as quais apresentaram viscosidades similares a baixas taxas de cisalhamento, foram submetidas a ensaios para avaliação da degradação sofrida durante os experimentos realizados no reômetro. Para isso foram fixadas uma tensão de 500 Pa e uma frequência de 1 rad/s. A viscosidade foi monitorada em função do tempo, a 270°C. Os resultados são curvas de viscosidade em função do tempo que mostram o comportamento de cada resina à degradação (redução da viscosidade) ou pós-condensação (aumento da viscosidade).

A seguir os mesmos ensaios foram realizados em temperaturas de 285 e 300°C, de modo a obter-se o efeito da temperatura sobre a degradação sofrida.

O procedimento acima foi repetido novamente agora para amostras não secas, de modo a observar-se o efeito da degradação hidrolítica sobre as diferentes resinas.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização do PET ramificado

5.1.1 Caracterização inicial das resinas

As resinas PET_G (PET grau garrafa em grânulos - resina virgem), PET_B (PET ramificado) e PET_R (PET reciclado em grânulos, obtido a partir da moagem e extrusão de pré-formas industriais de garrafas) foram caracterizadas quanto a viscosidade intrínseca, índice de fluidez e grupamentos terminais carboxílicos. Tais parâmetros são amplamente utilizados na indústria para a avaliação de resinas quanto às suas características estruturais. Os resultados estão apresentados nos gráficos à esquerda na Figura 5.1.

Estas resinas foram submetidas a um 1^o ciclo de reprocessamento, ao final do qual foram produzidas as resinas PET_{Gr} (reprocessada a partir do PET_G), PET_{Br} (a partir do PET_B) e PET_{Rr} (a partir do PET_R). Os materiais reprocessados foram caracterizados de modo semelhante às suas respectivas resinas de origem. Os resultados são apresentados nos gráficos à direita na Figura 5.1 e serão discutidos no item seguinte.

No caso das resinas iniciais, sem o 1^o ciclo de reprocessamento, nos gráficos à esquerda da Figura 5.1, observa-se uma seqüência crescente dos valores de viscosidade intrínseca das resinas, de modo que $VI(PET_R) < VI(PET_G) < VI(PET_B)$. Os resultados de índice de fluidez e grupos terminais carboxílicos apresentam um comportamento seqüencial inverso.

Tomando o valor de viscosidade intrínseca do PET_G como referência observa-se que o PET reciclado possui uma menor VI, em decorrência de processos degradativos que ocorreram durante o seu primeiro ciclo de reciclagem (quando, industrialmente, foram reprocessadas as pré-formas de garrafas). A resina ramificada, por sua vez apresenta alta viscosidade conferida pelos processos de síntese e pós-condensação no estado sólido sofridos. Segundo os valores de VI, a resina PET_R pode ser indicada para a confecção

de chapas e fibras sintéticas e o PET_B para reforços de pneu [19], conforme os valores apresentados na Tabela 2.3.

Os resultados de índice de fluidez permitem uma análise semelhante. Quanto maior o índice de fluidez da resina, menor é a sua viscosidade (nas condições do ensaio). Assim, segundo estes resultados, a resina PET_B é a mais viscosa, seguida pelo PET_G e o PET_R.

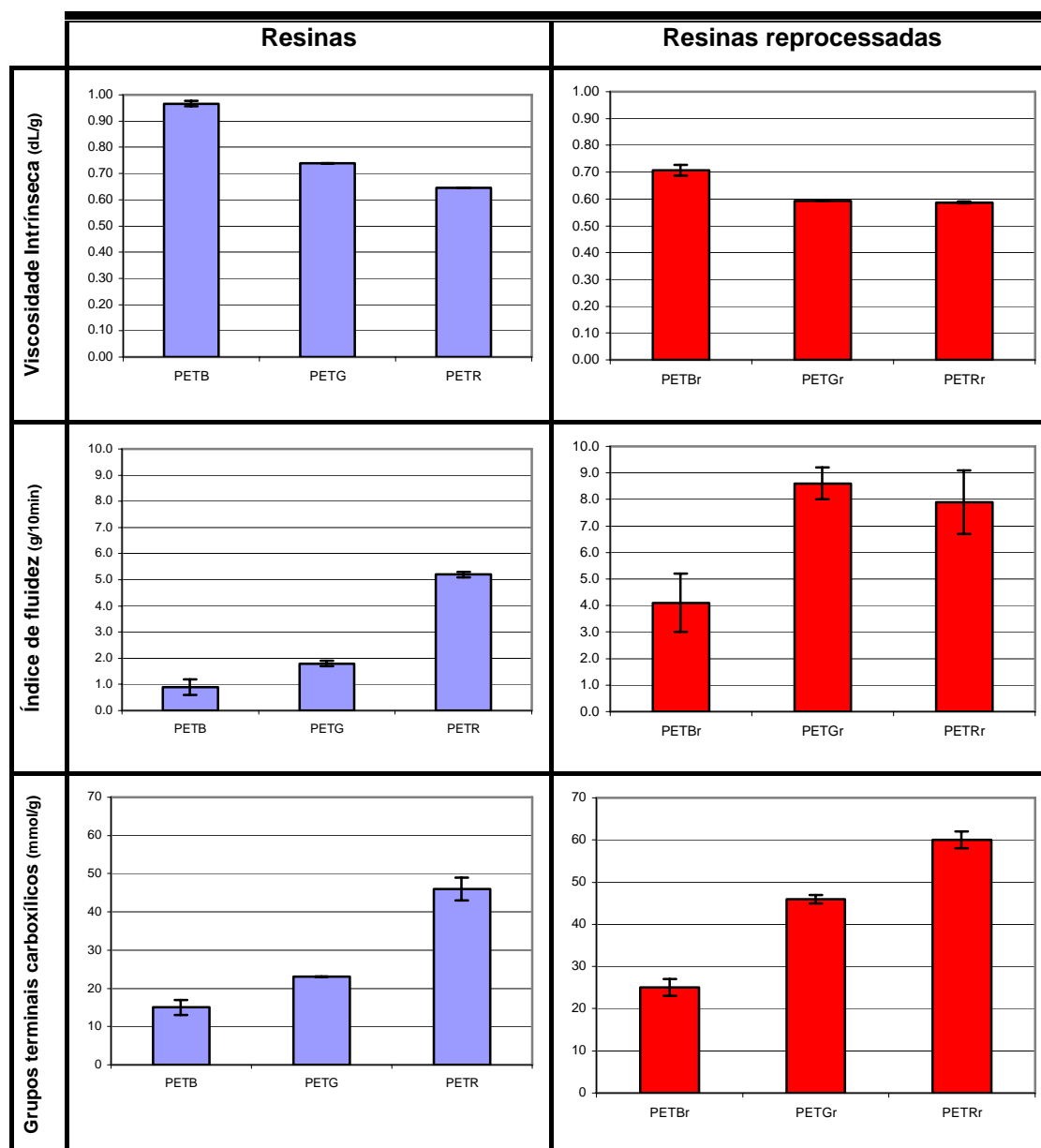


Figura 5.1. Caracterização inicial das resinas quanto a viscosidade intrínseca, índice de fluidez e grupamentos terminais carboxílicos

Segundo a análise de viscosidade em soluções diluídas e do índice de fluidez do fundido pode-se avaliar em um primeiro momento as resinas quanto à sua viscosidade. A viscosidade está relacionada à formação de emaranhamentos intermoleculares, os quais dependem essencialmente do volume das cadeias poliméricas. De uma forma direta, quanto maior a extensão da cadeia, menor o número de grupos terminais que esta apresenta. Deste modo, avaliou-se a quantidade de grupamentos terminais carboxílicos. Os resultados indicam um menor número de grupos carboxílicos para o PET ramificado, o qual pode ser atribuído à presença de cadeias longas e ramificadas em um material pouco degradado. O PET grau garrafa apresentou valores maiores em função de um comprimento menor de cadeias e o PET reciclado apresentou os maiores valores, em decorrência da degradação sofrida durante o seu 1º ciclo de reciclagem.

5.1.2 Reprocessamento por extrusão

Na Figura 5.1, os valores de viscosidade intrínseca, índice de fluidez e grupamentos terminais carboxílicos das resinas reprocessadas estão apresentados nos gráficos à direita. Observa-se que foram mantidas as tendências apontadas para as resinas antes do reprocessamento. Assim, igualmente, há uma seqüência crescente de valores de viscosidade intrínseca para as resinas reciclada, grau garrafa e ramificada. Observa-se ainda a mesma inversão dessa seqüência para as demais propriedades. Uma exceção é a análise de índice de fluidez, para a qual as resinas PET_{Gr} e PET_{Rr} apresentaram valores muito próximos, dentro do erro experimental da análise.

O efeito do reprocessamento sobre as propriedades avaliadas pode ser analisado por meio dos resultados da Tabela 5.1. A tabela apresenta o valor da variação percentual das propriedades de viscosidade intrínseca (VI), índice de fluidez (MFI) e grupos terminais carboxílicos (GTC) para as três resinas reprocessadas (grau garrafa, ramificada e reciclada).

Tabela 5.1. Variação (em %) das propriedades de viscosidade intrínseca (VI), índice de fluidez (MFI) e grupos terminais carboxílicos (GTC) após o reprocessamento.

	VI	MFI	GTC
PET Grau garrafa	-20	378	100
PET Ramificado	-27	356	67
PET Reciclado	-9	52	30

As modificações nas propriedades avaliadas refletem o efeito da degradação ocorrida durante o reprocessamento. A Figura 5.2 apresenta graficamente a modificação nas propriedades em decorrência do reprocessamento. A resina já reciclada apresentou um menor nível de degradação, quando comparada às demais.

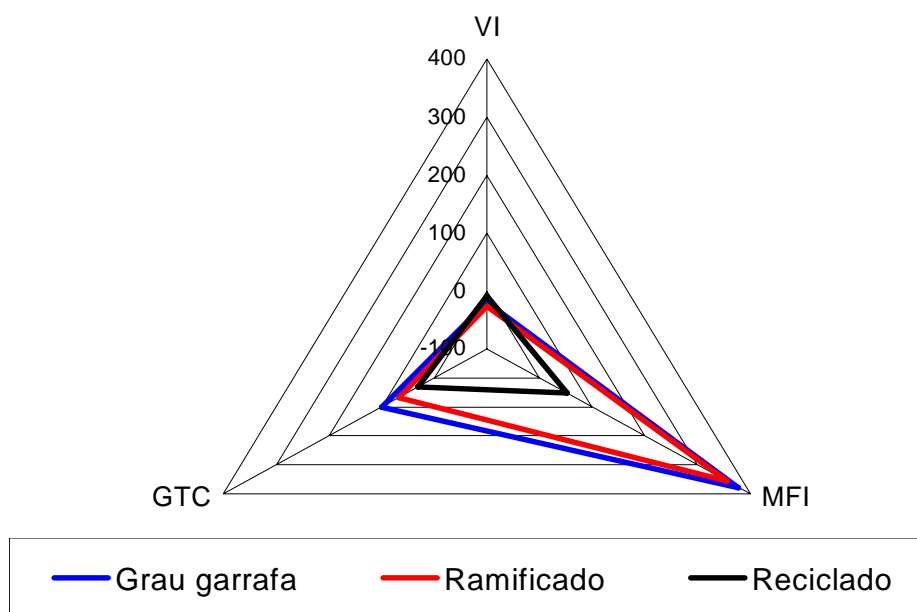


Figura 5.2. Variação (%) das propriedades de VI, MFI e GTC devido ao reprocessamento.

Mancini [19] desenvolveu um trabalho pioneiro no Brasil, onde foram realizados até cinco reprocessamentos com o PET grau garrafa e o PET advindo de embalagens pós-consumo. O efeito do reprocessamento foi avaliado por meio das propriedades de índice de fluidez, DSC, grupamentos

terminais carboxílicos, processabilidade e propriedades mecânicas. Em comparação com o trabalho do autor, a resina PET_R consiste no 1º passo de reciclagem (G₁) e o PET_{Rr}, o 2º passo (G₂). É importante destacar que há uma diferença na origem dos materiais (resíduos industriais, ao invés de pós-consumo) e no procedimento usado para o reprocessamento (extrusão e granulação, em comparação com moagem e injeção dos flocos moídos).

Spinacé realizou estudo semelhante, onde uma resina PET grau garrafa foi submetida a cinco ciclos de reprocessamento por extrusão. A cada ciclo foram avaliados os espectros de infra-vermelho, a viscosidade intrínseca, o índice de fluidez e a concentração de grupamentos terminais carboxílicos [34].

As diferenças quanto ao número de grupamentos terminais carboxílicos obtidos no presente trabalho e aqueles obtidos por Mancini e Spinacé pode ser visualizada por meio da Figura 5.3.

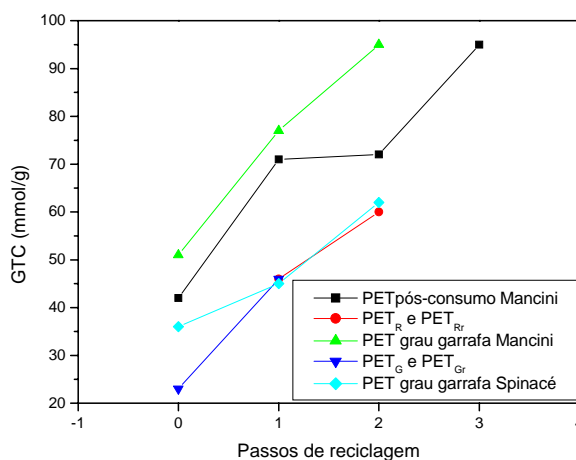


Figura 5.3. Grupos terminais carboxílicos – comparação dos resultados obtidos para as amostras reprocessadas no presente estudo e aquelas obtidas por Mancini e Spinacé .

Os níveis de GTC obtidos neste trabalho foram próximos àqueles obtidos por Spinacé, especialmente para o 2º e 3º ciclo de reciclagem. Os valores obtidos por Mancini, embora de maior magnitude, apresentam um comportamento semelhante para o caso do PET grau garrafa e para o PET pós-consumo até o 1º ciclo.

Contudo, em termos percentuais, o acréscimo no valor de GTC apresentado após o 1º ciclo de reprocessamento (resina PET_{Gr}) pode ser considerado elevado, em comparação com aquele obtido pelos demais autores. De fato, dentre as condições de operação utilizadas, dois aspectos a serem otimizados constituem a velocidade de rotação da rosca e a utilização de atmosfera inerte no funil de alimentação da extrusora.

Ambos os aspectos citados foram controlados por Gianotta [67], o qual obteve variações de 4 e 16% para a viscosidade intrínseca de PET virgem e pós-consumo, após o 1º ciclo de reprocessamento por extrusão. O autor obteve ainda variações de 19 e 38% nos valores de GTC para as mesmas resinas.

Embora um baixo nível de degradação seja objetivado durante o reprocessamento, em processos industriais o uso de baixas rotações de rosca e alimentação de gás inerte no funil tendem a encarecer o processo produtivo, muitas vezes até inviabilizando o empreendimento.

As condições utilizadas para o reprocessamento das resinas permitiu que, a partir do PET_B fosse obtida uma resina reprocessada (PET_{Br}) com valores de viscosidade intrínseca e grupos terminais carboxílicos similares àqueles apresentados pelo PET_G. A possibilidade de aplicação desta resina (PET_{Br}) em processos industriais de injeção/sopro será investigada por meio da análise comparativa das propriedades reológicas deste material e do PET_G. Especial atenção será dada à investigação do efeito da ramificação sobre tais propriedades.

5.1.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial e os valores encontrados para a temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m), cristalinidade (%C), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização durante o resfriamento (T_c) e a entalpia de cristalização durante o resfriamento (ΔH_c) para a primeira corrida de aquecimento, o resfriamento e a segunda corrida de aquecimento são

apresentados na Tabela 5.2. Durante a 1^a corrida de aquecimento foram encontrados dois picos de fusão, indicados na tabela por T_{m1} e T_{m2} . A entalpia de fusão durante o 1^o aquecimento representa a soma das áreas dos dois picos.

Tabela 5.2. Temperatura de fusão, T_m , entalpia de fusão, ΔH_m , temperatura de cristalização durante o resfriamento, T_c , entalpia de cristalização durante o resfriamento, ΔH_c e porcentagem de cristalinidade, %C na 1^a e 2^a corrida de aquecimento e no resfriamento.

		<i>Resinas</i>			<i>Resinas reprocessadas</i>		
		PET _G	PET _B	PET _R	PET _{Gr}	PET _{Br}	PET _{Rr}
1 ^o	aquecimento						
	T_{m1} (°C)	245	238	246	247	243	246
	T_{m2} (°C)	232	243	170	171	169	168
	ΔH_m (J/g)	51,0	53,6	44,6	45,0	41,0	45,6
	%C	37,8	39,7	33,0	33,3	30,4	33,8
2 ^o	aquecimento						
	T_g (°C)	79,1	80,0	78,4	79,2	78,9	78,1
	T_m (°C)	243	236	243	245	239	244
	ΔH_m (J/g)	30,7	17,8	34,3	33,0	29,1	32,6
	%C	22,7	13,2	25,4	24,4	21,6	24,1
	T_c (°C)	170	162	187	188	171	194
ΔH_c (J/g)	-28,2	-9,4	-44,7	-45,0	-35,6	-43,6	

5.1.3.1 Primeira corrida de aquecimento

A Figura 5.4 apresenta os termogramas referentes à primeira corrida de aquecimento, os quais fornecem importantes informações sobre o arranjo cristalino do material, efeito dos processos termo-mecânicos ao qual foi submetido.

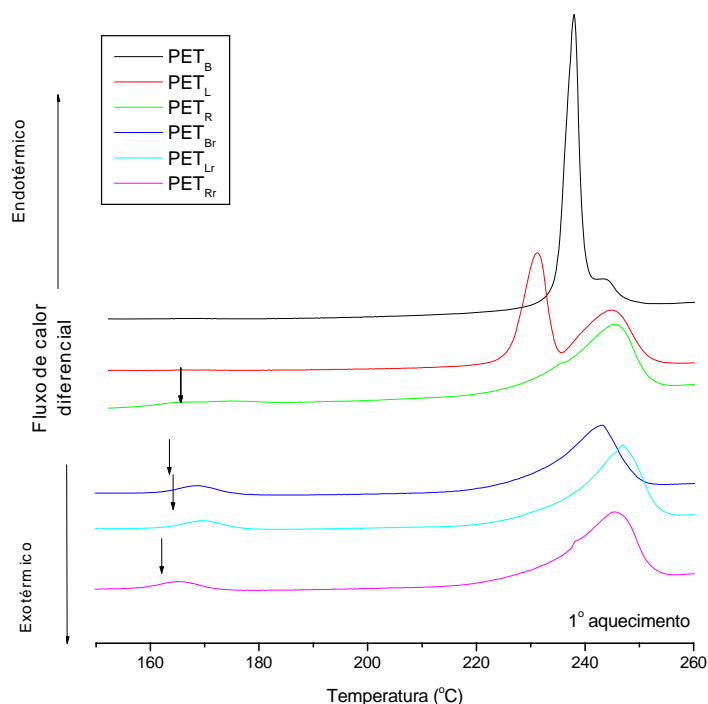


Figura 5.4. Termogramas referentes à 1ª corrida de aquecimento (a 10°C/min)

Observa-se, nas curvas da Figura 5.4, a presença dos picos endotérmicos referentes à fusão cristalina do PET. Todas as resinas apresentaram um pico bem definido, por volta de 246°C, referente à fusão cristalina do PET. Para as resinas PET_B e PET_G o pico de fusão se apresenta sob a forma de um pico duplo (um ombro no caso do PET_B), sendo que o pico de menor temperatura se encontra em temperaturas por volta de 10°C inferiores àquelas do outro pico. Isso é uma evidência do processo de pós-condensação no estado sólido ao qual as resinas foram submetidas durante a síntese. As resinas adquiridas continham, portanto, tais características.

A presença de um segundo pico de fusão (ou de picos duplos de fusão) tem sido encontrada na literatura. Medellín-Rodríguez e colaboradores [68] reportaram a ocorrência de picos triplos de fusão que podem ocorrer em termogramas de DSC. Segundo esses autores, o primeiro pico que ocorre de 10 a 15°C após a T_c está associada a uma cristalização secundária, o segundo pico endotérmico corresponde aos cristais perfeitos presentes nas amostras e o terceiro ocorre devido a reorganização dos cristais no aquecimento durante a varredura de DSC. Resultados semelhantes são descritos por Zhou e Clough

[apud 68]. Para Al Raheil [apud 68], o primeiro pico é referente a lamelas imperfeitas que apresentam temperatura inferior a de fusão do PET, enquanto que o segundo pico refere-se aos cristais perfeitos cuja fusão ocorre em temperaturas maiores.

Carvalho [64] realizou um estudo sobre o efeito da pós-condensação sobre a temperatura e entalpia de fusão para uma resina de PET. Observou que devido ao tratamento térmico à qual a resina é submetida para secagem (e, no caso do estudo citado, cristalização), ocorre o aparecimento de um pico duplo de fusão. Com a pós-condensação o pico de menor temperatura aumenta, sendo que sua temperatura também aumenta, enquanto que o pico de maior temperatura diminui, mantendo sua temperatura praticamente constante. O mesmo comportamento foi observado ainda em processos de pós-condensação no estado sólido do PET reciclado.

As demais resinas (PET_R , PET_{Br} , PET_{Gr} e PET_{Rr}), por sua vez apresentaram um segundo pico de fusão entre 160 e 170°C. Este pico parece estar relacionado à formação de uma estrutura cristalina menos regular, de menor ponto de fusão. As resinas reprocessadas apresentaram cristalização durante a secagem, podendo ser atribuída a presença do segundo pico de fusão à cristalinidade adquirida durante o tratamento térmico a que foram submetidas para a remoção da umidade. Isso foi observado devido à opacidade que as resinas antes translúcidas apresentaram após a secagem.

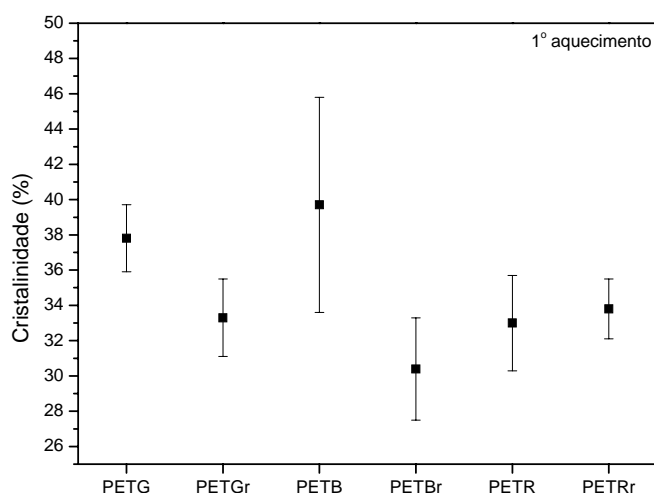


Figura 5.5. Cristalinidade das resinas grau garrafa, ramificada e reciclada e daquelas reprocessadas na 1ª corrida de aquecimento.

A cristalinidade, como pode-se observar na Figura 5.5, é maior para as resinas pós-condensadas (PET_G e PET_B), em virtude do tratamento térmico de cristalização/pós-condensação. Antes da pós-condensação as resinas são cristalizadas até próximo a 40% para evitar a adesão dos grânulos durante a pós-condensação [69].

Durante o reprocessamento o PET_G e o PET_B sofrem a influência de um novo ciclo termo-mecânico, formando resinas com menor cristalinidade (PET_{Gr} e PET_{Br}).

Observa-se ainda, na Figura 5.5, que a cristalinidade da resina PET_{Rr} é maior do que aquela da resina PET_R. Isso é reflexo da degradação sofrida durante o reprocessamento, em que cadeias macromoleculares menores são formadas; estas possuem melhor capacidade para o empacotamento, formando mais estruturas cristalinas.

5.1.3.2 Resfriamento e 2ª corrida de aquecimento

A Figura 5.6 apresenta os termogramas obtidos durante o resfriamento dos materiais no DSC e durante a 2ª corrida de aquecimento. Após o 1º aquecimento, os materiais foram submetidos a um tratamento térmico de 10 min a 300°C, cuja função foi destruir sua história térmica. Uma vez destruída a história térmica, os termogramas de resfriamento apresentados na Figura 5.6 mostram a capacidade de cristalização de cada material avaliado, sob condição quiescente. A Figura apresenta ainda os termogramas referentes à segunda corrida de aquecimento, os quais a cristalinidade obtida durante o resfriamento.

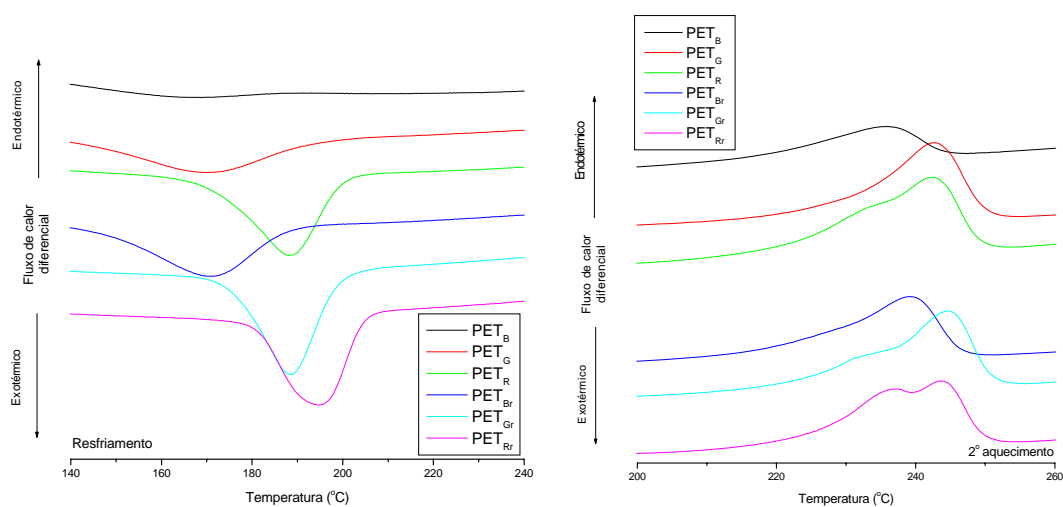


Figura 5.6. Termogramas referentes ao resfriamento (a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e ao segundo aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) das resinas.

A cristalização se apresentou sob a forma de picos largos, cujo mínimo corresponde à temperatura de cristalização sob resfriamento (T_c). Pode-se facilmente observar o pequeno tamanho dos picos da resina PET_B , o que mostra dificuldade de cristalização sob as condições de resfriamento impostas. As dificuldades de cristalização estão relacionadas com a mobilidade das cadeias poliméricas, o que, por sua vez, depende do seu tamanho. Em virtude disto, uma forte correlação linear entre os valores de entalpia de cristalização e a viscosidade intrínseca foi encontrada (mais de 99%), como mostra a Figura 5.7, que apresenta em um mesmo gráfico os valores de entalpia de cristalização durante o resfriamento e viscosidade intrínseca.

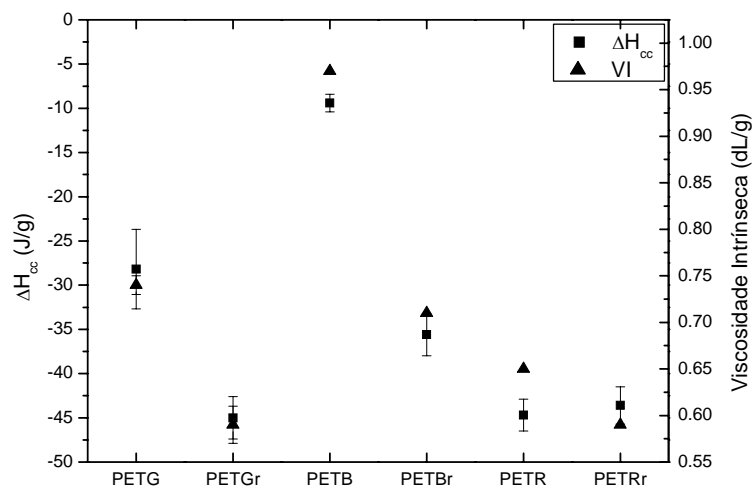


Figura 5.7. Entalpia de cristalização durante o resfriamento e sua relação com a viscosidade intrínseca.

Com relação aos termogramas obtidos na segunda corrida de aquecimento (Figura 5.6) observa-se, inicialmente, uma diferença na forma dos picos endotérmicos de fusão cristalina, sendo que as resinas de PET reciclado e as resinas reprocessadas a partir do PET grau garrafa e do reciclado apresentam um “ombro”, correspondente a um pico duplo de fusão. Uma explicação do fenômeno de pico duplo foi apresentada na discussão dos termogramas referentes à 1ª corrida de aquecimento.

A Figura 5.8 apresenta a cristalinidade das resinas avaliadas (em vermelho). No mesmo gráfico foram acrescentadas as medidas de entalpia de cristalização obtidas durante a curva de resfriamento. Observa-se que a cristalinidade medida durante a segunda corrida de aquecimento é, como esperado, um reflexo dos resultados de cristalização obtidos durante o resfriamento. Ou seja, a cristalinidade apresentada pelas resinas durante o 2º aquecimento foi aquela derivada das condições de resfriamento impostas.

Os resultados de temperatura de fusão cristalina, medida durante a 2ª corrida de aquecimento, podem ser observados na Figura 5.9 (em vermelho). No mesmo gráfico estão apresentados os resultados de temperatura de cristalização (em preto). Observa-se um mesmo comportamento entre ambos. Durante a cristalização, os cristais mais perfeitos formam-se a temperaturas

maiores. Quando ocorre a 2ª corrida de aquecimento estes cristais fundem-se, igualmente a maiores temperaturas do que os domínios cristalinos menos perfeitos.

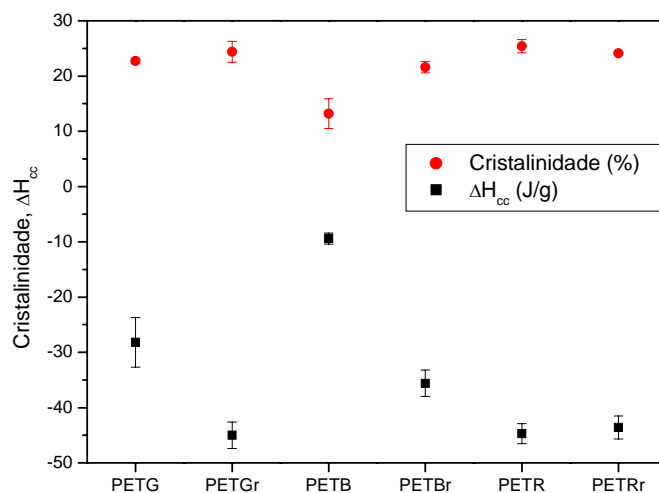


Figura 5.8. Cristalinidade das resinas grau garrafa (PET_G), ramificada (PET_B) e reciclada (PET_R) e daquelas reprocessadas a partir destas medidas durante a 2ª corrida de aquecimento e entalpia de cristalização (ΔH_c) durante o resfriamento.

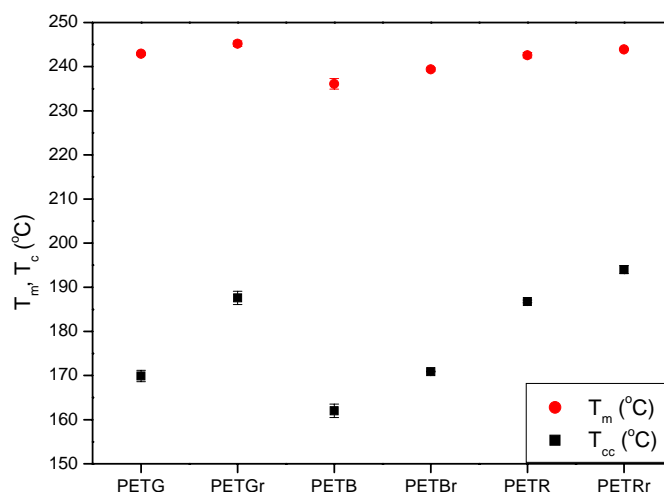


Figura 5.9. Temperatura de fusão cristalina (T_m) das resinas grau garrafa (PET_G), ramificada (PET_B) e reciclada (PET_R) e daquelas reprocessadas a partir destas medidas durante a 2ª corrida de aquecimento e temperatura de cristalização (T_c) durante o resfriamento.

A primeira corrida de aquecimento permitiu a obtenção dos valores de cristalinidade das resinas avaliadas. As resinas PET_G e PET_B, as quais haviam sofrido um processo de pós-condensação no estado sólido (durante a síntese) apresentaram um pico duplo de fusão, o que tem sido reportado na literatura como a ocorrência de um processo secundário de cristalização. Neste processo lamelas de menor espessura são formadas e fundem a uma menor temperatura. O pico de maior temperatura refere-se à fusão das lamelas mais perfeitas [68].

As resinas reprocessadas, após a saída da extrusora apresentaram baixa cristalinidade, o que pode ser constatado pela sua transparência, advinda do resfriamento rápido realizado em banho de água. A cristalinidade apresentada por estas resinas decorre, portanto, da secagem realizada anteriormente ao experimento. O tratamento térmico de secagem das resinas, em pó, dispostas em estufa a vácuo a 150°C parece ter promovido a cristalinidade dos materiais, de modo a atingir os valores indicados.

A partir do resfriamento e da 2ª corrida de aquecimento, observou-se a capacidade de cristalização de cada resina, a qual pode ser atribuída a características estruturais. Em particular, para a resina PET_B observou-se uma baixa cristalização durante o resfriamento e dificuldade de cristalização sob as condições impostas, com a formação de cristais menos perfeitos (cristalizados a uma menor temperatura T_c e fundidos a temperatura T_m mais baixa). A presença de ramificações na cadeia polimérica restringe a mobilidade das moléculas do PET ramificado, o que dificulta o dobramento das cadeias em estruturas lamelares, afetando a sua capacidade de cristalização.

Carvalho [64] estudou a cinética de cristalização do PET ramificado e observou menor velocidade de cristalização e maior energia de ativação para o ramificado. Os valores de T_c , T_m , ΔH_c e ΔH_m obtidos no presente trabalho para o PET_B reafirmam a conclusão de Carvalho quanto à dificuldade de cristalização do PET ramificado. Jayakannan e Ramakrishnan [49] também obtiveram a mesma conclusão, após a avaliação da cinética de cristalização de diferentes resinas PET sintetizadas com agentes trifuncionais.

As resinas PET_G e PET_{Br} apresentaram níveis próximos de cristalinidade. O PET_G é um copolímero sintetizado com o comonômero ácido isoftálico para reduzir a capacidade de cristalização da resina, permitindo a obtenção de garrafas de maior transparência.

O aumento da cristalinidade do PET_{Br}, em relação ao PET_B, assim como a ocorrência de um pico de cristalização (durante o resfriamento) melhor definido sugere a formação de uma resina mais linear e de menor massa molar, em virtude do reprocessamento.

Com relação ainda ao reprocessamento, observa-se a ocorrência de picos de fusão cristalina (obtidos durante a 2^a corrida de aquecimento) com ombro para as resinas recicladas/reprocessadas (PET_R, PET_{Br}, PET_{Gr} e PET_{Rr}). Pode-se estar observando a formação de duas populações de moléculas com capacidades de cristalização diferenciadas, sendo que a primeira forma estruturas cristalinas pouco mais perfeitas do que a segunda.

De maneira geral, o reprocessamento permitiu a obtenção de resinas com picos de cristalização mais perfeitos e maior temperatura de cristalização do que as respectivas resinas de origem. A quebra das cadeias, em virtude de fenômenos degradativos ocorridos durante o reprocessamento parece permitir o melhor alinhamento das moléculas em estruturas cristalinas mais perfeitas, gerando maior cristalinidade e maior T_c e T_m.

5.1.4 Caracterização reológica

5.1.4.1 Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento

As viscosidades a médias e altas taxas de cisalhamento, foram medidas por reometria capilar, sendo os resultados aqui apresentados a média de ensaios realizados em duplicata. A Figura 5.10 apresenta as curvas obtidas para as seis resinas analisadas. Observa-se que as viscosidades apresentadas se encontram na faixa de taxas de cisalhamento normalmente utilizadas para os processos de transformação de extrusão (100-1000 s⁻¹) e injeção (1000-10000 s⁻¹) [26].

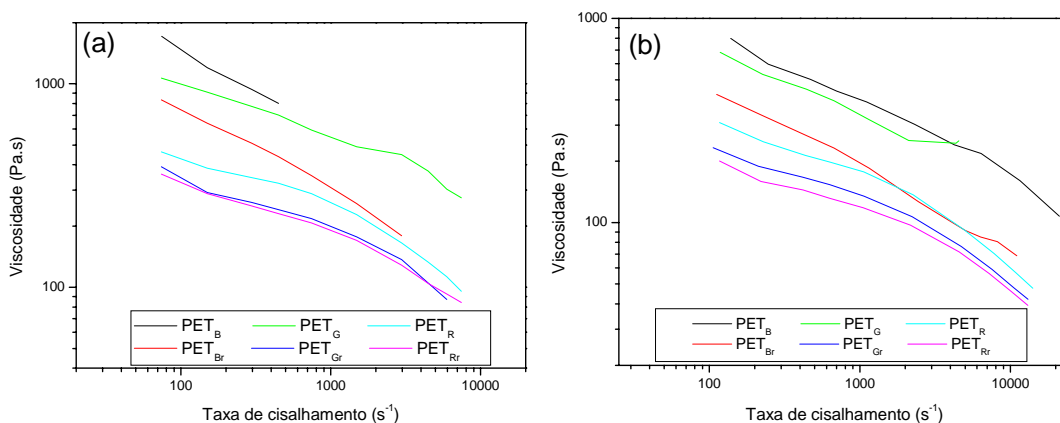


Figura 5.10 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

A maior viscosidade em processo é da resina PET_B , o que está em conformidade com o observado durante o reprocessamento desta resina, para a qual a temperatura do fundido foi mais elevada, em função do aquecimento viscoso. Durante o ensaio de reometria, a resina, ao sair pelo capilar apresentou fratura do fundido mesmo para baixas taxas de cisalhamento, conforme pode ser visualizado na Figura 5.11, o que fez com que os gráficos das Figuras 5.1 apresentassem um menor número de pontos, referentes a medidas realizadas a altas taxas de cisalhamento.

Uma constatação válida para diferentes tipos de polímeros é de que a fratura do fundido se inicia a tensões críticas de cisalhamento na parede de aproximadamente 0,1 MPa [70]. Para a resina PET_B as tensões apresentadas estiveram sempre acima do valor crítico. Porém, o mesmo valor crítico foi superado pela tensão de cisalhamento na parede para as resinas PET_G e PET_{Br} , as quais não apresentaram fratura do fundido.

A ocorrência de fratura do fundido pode estar relacionada a dois aspectos estruturais da resina PET_B , os quais têm sido reportados na literatura. Há uma constância no produto da tensão crítica de cisalhamento na parede e da massa molar para a maioria dos polímeros [71]. Assim, quanto maior a massa molar, menor a tensão crítica necessária para a ocorrência da fratura do fundido. A elevada massa molar do PET_B , inferida a partir de sua viscosidade intrínseca e pela viscosidade do fundido, provavelmente atua de modo a

aumentar o número de emaranhamentos, o que facilita a ocorrência da fratura do fundido. Além disso, alguns estudos reportaram a influência da presença de ramificações de cadeia em polímeros lineares sobre o aumento da fratura do fundido [70]. Para a resina PET_B ambos os efeitos podem estar atuando conjuntamente, em sinergia, promovendo o efeito observado.






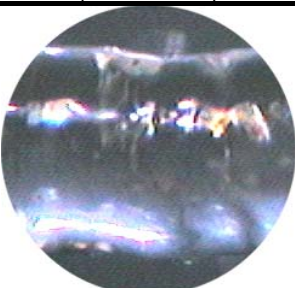
Fotomicrografias de fratura do fundido			
Taxa de cis. (vel. do pistão)	138 s ⁻¹ (3,6 cm/s)	245 s ⁻¹ (7,3 cm/s)	469 s ⁻¹ (14,5 cm/s)
Micrografias			
Taxa de cis. (vel. do pistão)	699 s ⁻¹ (21,8cm/s)	1110 s ⁻¹ (36,3 cm/s)	2312 s ⁻¹ (72,6 cm/s)
Micrografias			

Figura 5.11 Fotomicrografias de fratura do fundido de amostras da resina PET_B, congeladas em nitrogênio líquido após saída do capilar em ensaios de reometria capilar a 270°C.

Outro aspecto a ser considerado é o de que, embora a fratura do fundido tenha ocorrido para todas as taxas de cisalhamento avaliadas, a 700 s⁻¹ a fratura é menos evidente do que para as demais taxas (menores e maiores). Resultados similares foram reportados para o polietileno de alta densidade [72].

Observa-se ainda, com relação à Figura 5.10 que a resina PET_G apresentou alta viscosidade, próxima à do PET_B. Por sua vez, a resina PET_{Br} apresentou menor viscosidade (próxima à do PET_R) na faixa de taxas de cisalhamento utilizada em processos de transformação de extrusão e injeção.

Infere-se, portanto, que existe uma maior facilidade de processamento da resina PET_{Br} com relação ao PET_G para os processos de transformação citados. As demais resinas (PET_{Gr} e PET_{Rr}) apresentaram os menores valores de viscosidade, o que é um indicativo da baixa massa molar destas resinas, devido à degradação sofrida durante o reprocessamento.

5.1.4.2 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento

As curvas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento são apresentadas na Figura 5.12. Observa-se que, à exceção da resina PET_B , as demais apresentam um valor constante de viscosidade para uma ampla faixa de taxas de cisalhamento, o que é característica de um comportamento essencialmente newtoniano. Para as maiores taxas de cisalhamento empregadas observa-se um diminuição da viscosidade, o que pode ser atribuído ao final do *plateau* newtoniano, ou ainda, a efeitos degradativos durante a medida (essencialmente térmicos, pois os ensaios foram realizados em atmosfera com gás inerte).

O PET_B apresentou queda da viscosidade para as taxas avaliadas. A resina ramificada parece ser mais instável do que o PET_G e a queda da viscosidade, mesmo a baixas taxas de cisalhamento pode ser atribuída à estabilização da resina durante a análise.

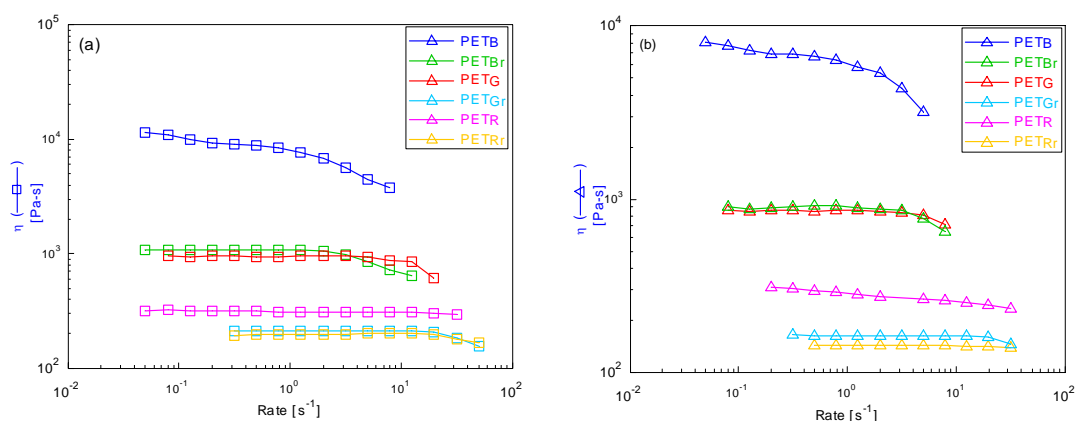


Figura 5.12. Curvas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento obtidas em reômetro cone e placa para as resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

A alta viscosidade do PET_B é um indício de maior densidade de emaranhamentos, sobre a qual exercem influência a elevada massa molar e a presença de ramificações de cadeia.

É importante destacar que para as duas temperaturas analisadas, as resinas PET_{Br} e PET_G apresentaram valores semelhantes de viscosidade. Uma vez que a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (η_0) é uma medida da resistência do fundido, pode-se prever uma resistência similar das resinas PET_{Br} e PET_G em processos que envolvem deformações extensionais.

5.1.4.3 Curvas completas de viscosidade

Os resultados obtidos para viscosidade em regime permanente de cisalhamento por reometria capilar e por reometria cone e placa forneceram importantes elementos para análise da viscosidade a altas taxas de cisalhamento e para viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. A união das curvas obtidas para essas duas técnicas de análise (procedimento comum para análise reológica) permitiu a obtenção de curvas de variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um amplo espectro de taxas de cisalhamento, conforme pode ser observado na Figura 5.13.

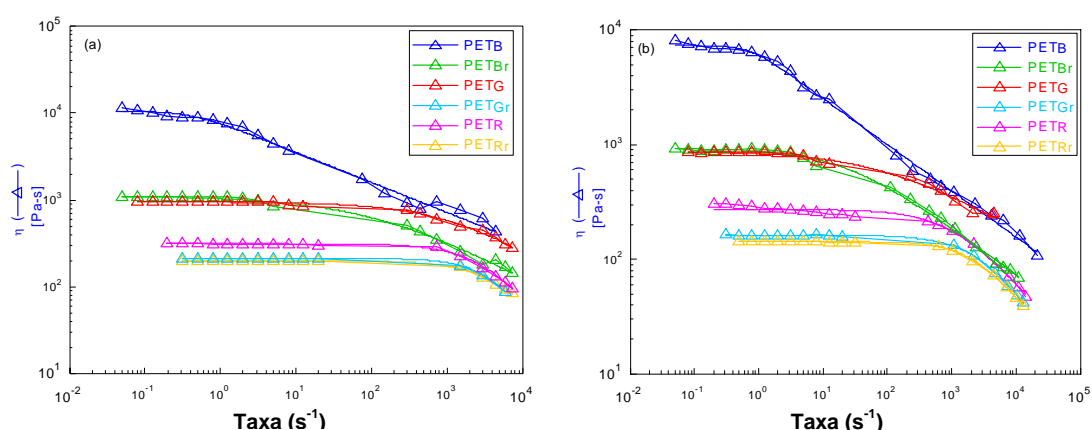


Figura 5.13 Curvas completas de viscosidade para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

Embora a união das curvas tenha representado a perda de dados referentes aos últimos pontos obtidos em reometria cone e placa e aos primeiros pontos coletados na reometria capilar, foi possível realizar um ajuste para um modelo reológico, como o de Carreau-Yasuda e, assim, obter parâmetros matemáticos que descrevem o comportamento observado. Em especial, o valor de η_0 , apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (η_0) para resinas originais e reprocessadas, a 260 e 270°C.

		PET _B	PET _{Br}	PET _G	PET _{Gr}	PET _R	PET _{Rr}
η_0 (Pa.s)	260°C	10.580	1.080	950	206	308	193
	270°C	7.341	927	881	158	271	142

As resinas ramificadas apresentaram os maiores valores de η_0 , seguidas pelo PET_G. As resinas PET_{Gr} e PET_{Rr} apresentaram os menores valores. Os altos valores obtidas pelas resinas ramificadas podem ser atribuídos à presença de emaranhamentos formados pelas cadeias ramificadas.

Em especial, isso pode ser observado para a resina PET_{Br}, a qual apresentou viscosidade a baixas taxas semelhante à do PET_G; porém, em taxas de cisalhamento mais elevadas, a viscosidade caiu para níveis bem inferiores àquele da resina grau garrafa. Assim, isso é um indício de que o PET_{Br} pode ser utilizado para a confecção de garrafas, sendo que durante a injeção da pré-forma (altas taxas de cisalhamento) o material apresenta viscosidade menor do que o PET_G e durante o estiramento/sopro a viscosidade de ambos é equivalente. Uma menor viscosidade durante o processo de injeção implica em ganhos em processo, com um mais rápido preenchimento da cavidade do molde e menor pressão de máquina.

5.1.4.4 Primeira diferença de tensões normais

A Figura 5.14 apresenta a 1ª diferença de tensões normais para as resinas avaliadas. Entre taxas de cisalhamento de 0,05 e 0,3 (para temperatura

de 260°C) e 0,05 a 0,8 (para temperatura de 270°C) todas as resinas analisadas apresentaram valores semelhantes, próximos a 0. À medida que maiores taxas de cisalhamento foram impostas às resinas avaliadas, houve o aparecimento de uma tensão extra, na direção de escoamento, conforme normalmente observado em polímeros convencionais, devido ao estiramento e alinhamento das moléculas poliméricas ao longo das linhas de escoamento [26]. As moléculas estiradas exercem uma força extra, devido à sua tendência a retornar à posição não estirada, de menor energia.

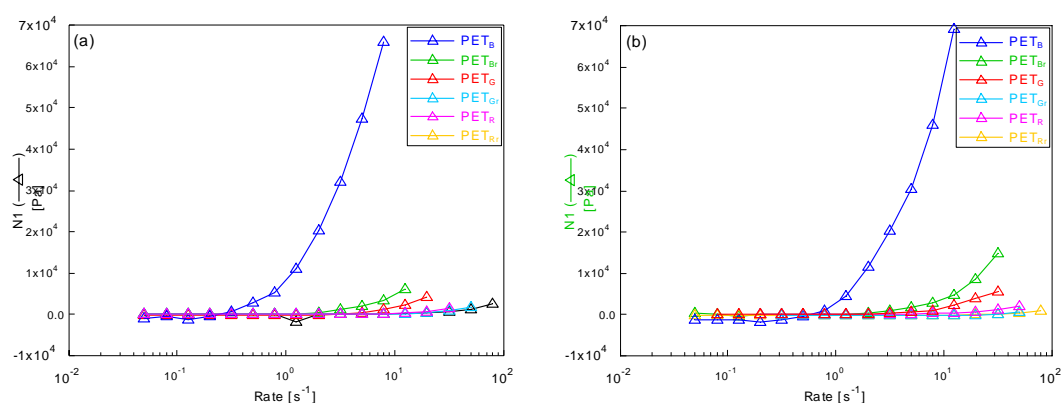


Figura 5.14 1ª diferença de tensões normais para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

Com base na Figura 5.14, mediram-se as taxas de cisalhamento para as quais ocorre o início do crescimento da 1ª diferença de tensões normais, cujos dados estão dispostos na Tabela 5.4. Em taxas de cisalhamento muito baixas ocorre o aparecimento da 1ª diferença de tensões normais do PET_B . Uma ordem de grandeza a mais se inicia o crescimento para o PET_{Br} e do PET_G . O PET_R apresenta crescimento acima de $10 s^{-1}$ e o PET_{Rr} e o PET_{Gr} apenas a 20 e $32 s^{-1}$.

Para as taxas de cisalhamento empregadas inicia-se o desmaranhamento das cadeias poliméricas e o alinhamento na direção do fluxo, com a conseqüente redução da viscosidade observada na Figura 5.12 para as resinas PET_B , PET_{Br} e PET_G . O elevado valor da primeira diferença de tensões normais da resina PET_B revela a presença de atrito intermolecular

durante o fluxo a baixa taxas de cisalhamento, o qual pode ser atribuído ao atrito entre as ramificações de cadeias polímericas.

Tabela 5.4. Taxas de cisalhamento para as quais ocorre o início do crescimento da primeira diferença de tensões normais para as resinas analisadas.

		PET _B	PET _{Br}	PET _G	PET _{Gr}	PET _R	PET _{Rr}
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	260°C	0,52	1,3	5,0	20	13	20
	270°C	0,79	2,0	5,0	32	13	32

A resina ramificada reprocessada (PET_{Br}), quando comparada ao PET_G, apresentou viscosidades semelhantes a baixas taxas de cisalhamento e menor viscosidade em taxas normalmente empregadas em processos de extrusão e injeção, o que já foi discutido como uma vantagem em termos de comportamento durante processos de injeção/sopro. A maior elasticidade do fundido medida pela 1ª diferença de tensões normais confirma uma melhor capacidade para suportar o estiramento biaxial durante o sopro. Pode-se prever, portanto, um melhor desempenho do PET_{Br} durante o processamento para aplicações como embalagens, com relação ao PET_G.

5.1.4.5 Viscosidade complexa em regime oscilatório e Módulos de armazenamento e perda em cisalhamento

Para os ensaios de reometria em regime oscilatório de cisalhamento foi determinada inicialmente a faixa de tensões para a qual os materiais analisados se apresentam dentro do regime de viscoelasticidade linear. Para isso, ensaios de viscosidade complexa em função da tensão (para uma frequência de 1 rad/s) foram realizados, conforme pode ser visualizado na Figura 5.15. Com base em todas as curvas produzidas, as tensões escolhidas foram de 1000 Pa.s para os ensaios a 260°C e 500 Pa.s para os ensaios a 270°C.

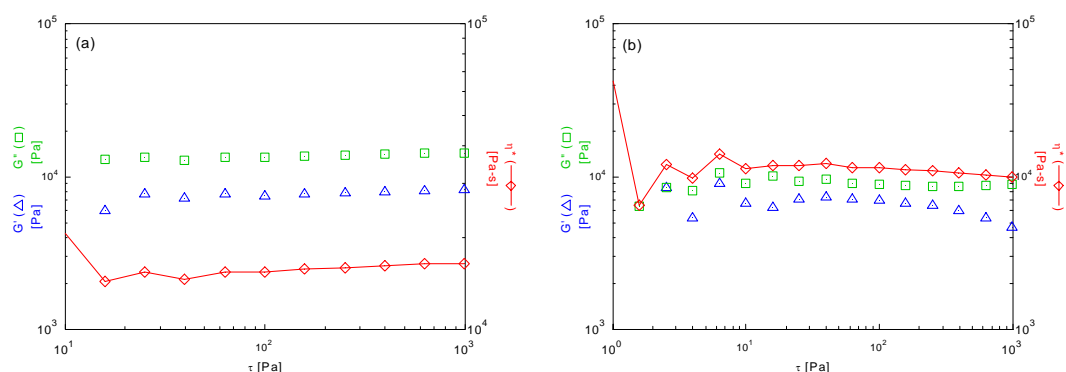


Figura 5.15 Teste de viscoelasticidade linear para determinação da tensão de ensaio para resina PET_B, a 260°C (a) e 270°C (b).

A viscosidade complexa foi medida na tensão escolhida (para a qual o regime de viscoelasticidade linear é válido). As curvas obtidas para viscosidade complexa, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em cisalhamento estão apresentados nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18.

As curvas de viscosidade complexa em função da frequência apresentam concordância com os resultados obtidos para a viscosidade em regime permanente de cisalhamento (Figura 5.12). A concordância entre ambos os resultados é uma relação empírica observada por Cox e Merz [apud28] e verificada para diferentes sistemas, porém é necessária maior cautela na interpretação dos resultados obtidos, de modo a se evitar generalizações.

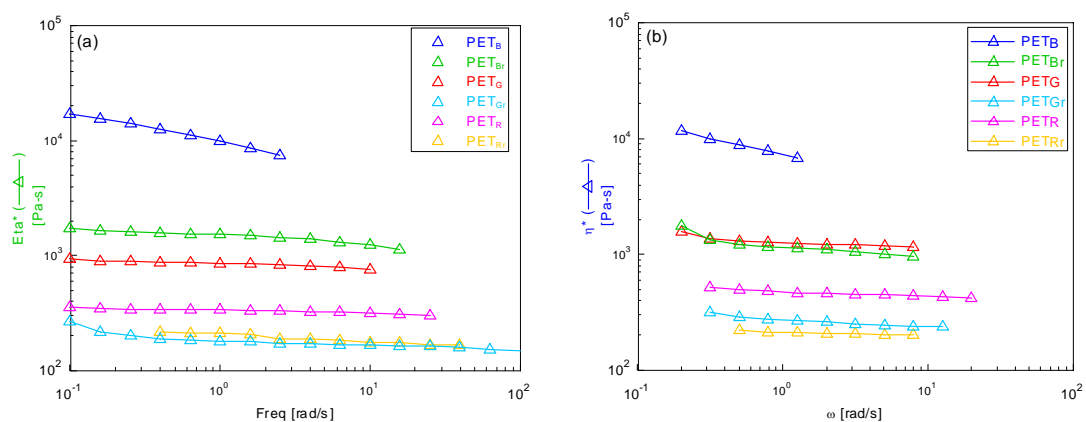


Figura 5.16 Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

A redução da viscosidade com o aumento da freqüência, observada na Figura 5.16 para o PET_B não pode ser relacionada à pseudoplasticidade. Enquanto a medida da viscosidade em um ensaio oscilatório é uma característica do fundido no estado de equilíbrio, preservando a presença de emaranhamentos, a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento reflete o efeito do cisalhamento na redução da densidade de emaranhamentos [70]. Assim, as respostas apresentadas pelas diferentes resinas para cada freqüência empregada podem ser analisadas como uma função da relaxação de segmentos de cadeia com maior ou menor tempo de relaxação [28]. Ao final deste item a análise será retomada, durante a discussão das propriedades viscoelásticas medidas para as resinas avaliadas.

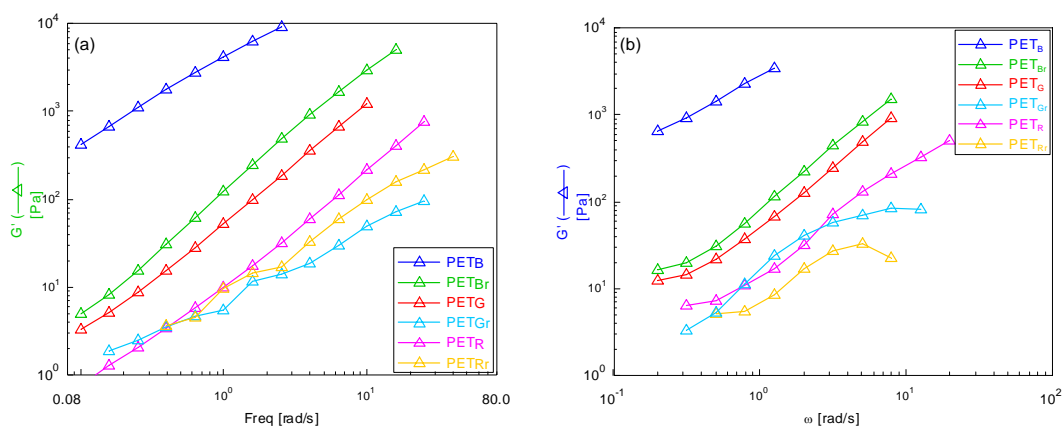


Figura 5.17 Curvas de G' em função da freqüência para as resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

Os resultados de G' , apresentados na Figura 5.17, indicam que a resina PET_B é a que apresentou a maior elasticidade do fundido nas temperaturas avaliadas. A seguir, o PET_{Br}, o qual embora tenha apresentado uma viscosidade complexa menor do que o PET_G a 270°C (Figura 5.16b), apresentou maior módulo de armazenamento em cisalhamento. As resinas PET_R, PET_{Gr} e PET_{Rr} apresentaram valores semelhantes para o módulo a baixas freqüências, sendo que a freqüências maiores a viscosidade do PET_R foi maior. Pode-se inferir, com base nessa observação, que devido à baixa

massa molar apresentada por essas resinas (confirmada pelos valores de viscosidade intrínseca), a presença de segmentos de maior massa molar (maior tempo de relaxação) é pouco significativa, o que resulta em valores semelhantes de baixo módulo a baixas freqüências.

A contribuição viscosa pode ser avaliada com base nas curvas de G'' em função da freqüência, apresentadas na Figura 5.18. As curvas apresentadas indicam uma seqüência de valores semelhante àquela observada para as curvas de G' (ω).

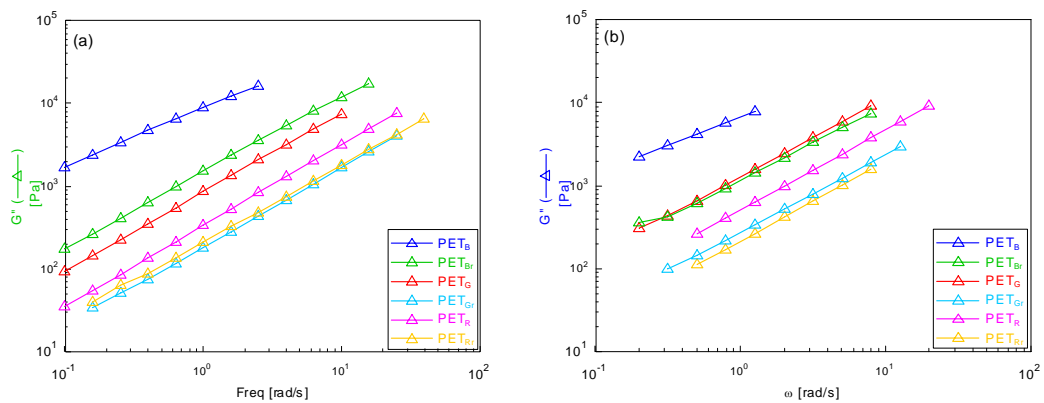


Figura 5.18 Curvas de G'' em função da freqüência para resinas originais e reprocessadas, a 260°C (a) e 270°C (b).

Os espectros de relaxação de cada material foram determinados, por meio de um ajuste das curvas de G' e G'' . A Figura 5.19 apresenta os espectros de relaxação obtidos a partir dos dados de G' e G'' a 260°C (a) e 270°C (b).

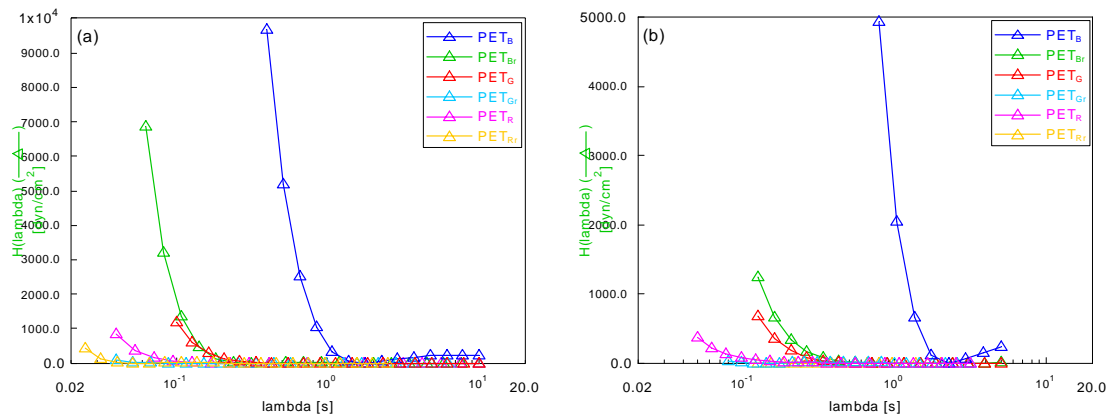


Figura 5.19. Espectro de relaxação das resinas originais e reprocessadas, calculado a partir dos dados obtidos a 260°C (a) e 270°C (b).

5.1.4.6 Fluência e recuperação elástica

A Figura 5.20(a) apresenta as curvas de fluência para as resinas avaliadas. Os dados foram obtidos em um reômetro de tensão controlada, SR-200, sob tensão de 1000 Pa, mantida até 300s, a 270°C, conforme definido no item 2.4.3. Observa-se que o limite máximo de deformação sob fluência apresentou uma seqüência de valores entre as resinas inversa à seqüência apresentada pelos ensaios de viscosidade. A resina PET_B apresentou a menor deformação sob fluência, o que pode ser atribuído ao maior número de emaranhamentos intermoleculares, os quais ancoram o movimento das cadeias poliméricas, restringindo a deformação. A deformação apresentada pelas resinas PET_{Br} e PET_G foi semelhante (pouco acima de 10³%). O PET_R apresentou deformação pouco superior e as resinas PET_{Gr} e PET_{Rr} alta deformação sob fluência (próxima a 10⁴%).

Uma vez retirada a tensão, a recuperação elástica (*recoil*) é apresentada na Figura 5.20b. Os valores medidos referem-se à perda de deformação após a retirada da tensão, calculada pela diferença entre os valores após 300s e a deformação em 300s. Estes valores são, portanto, absolutos. Um resultado relativo pode ser obtido pelo cálculo da diferença normalizada pelo valor inicial de deformação a 300s, conforme apresentado na última linha da Tabela 5.5. Assim, o PET_B apresentou a maior recuperação elástica, com recuperação de

2%. O PET_{Br} e o PET_G apresentaram valores intermediários e as resinas de PET_R, PET_{Gr} e PET_{Rr} apresentaram a menor recuperação elástica.

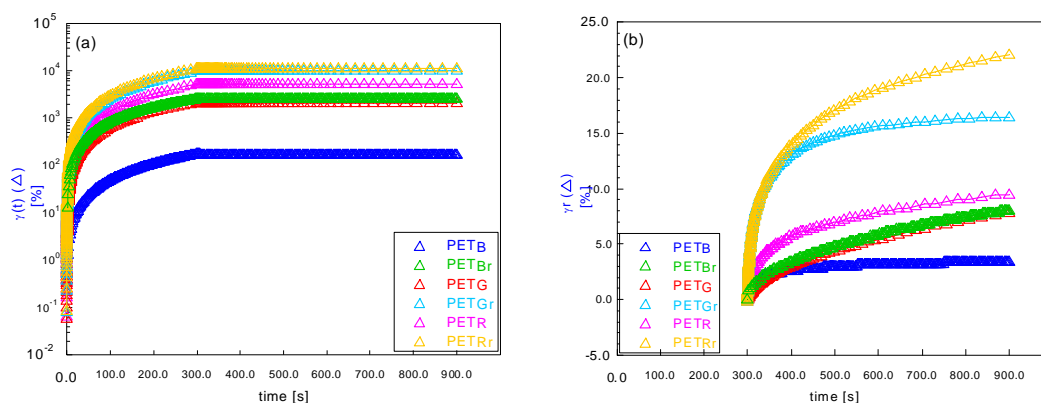


Figura 5.20 Variação da deformação (a) e recuperação da deformação elástica (b) em ensaio de fluência realizado a 270°C para resinas originais e reprocessadas.

Tabela 5.5. Recuperação elástica medida de forma absoluta e relativa entre 300 e 900s durante um ensaio de fluência/recuperação elástica.

	PET _B	PET _{Br}	PET _G	PET _{Gr}	PET _R	PET _{Rr}
Deformação 300s (%)	173.6	2529.6	2040	9821.6	5180.1	11184
Deformação 900s (%)	170.22	2521.6	2032.2	9805.1	5170.4	11162
Varição Abs 300-900s	3.38	8	7.8	16.5	9.7	22
Varição relativa (%)	1.95	0.32	0.38	0.17	0.19	0.20

A recuperação elástica é um parâmetro importante utilizado em processos de transformação para os quais a tensão de um material escoando em um fluxo cisalhante é subitamente retirada, como em processos de extrusão/sopro de filmes tubulares. Nestes processos, o polímero, ao sair da matriz da extrusora tem a tensão de cisalhamento subitamente aliviada. O material irá relaxar mais rapidamente ou não, de acordo com a sua recuperação elástica. Quanto maior a recuperação elástica, mais lentamente será o relaxamento de tensões cisalhantes. O polímero estando menos relaxado irá cristalizar de maneira a formar estruturas menos perfeitas, o que implica em baixa cristalinidade. O filme produzido, em virtude disso, apresenta, portanto, melhores propriedades óticas. Este é o caso do LDPE, o qual

apresenta ramificações de cadeia que conferem maior recuperação elástica e gera filmes soprados com melhores propriedades óticas. Em função disso, ao LLDPE uma pequena fração de LDPE é costumeiramente acrescentada, de modo a formar blendas com melhores propriedades óticas e conservando as qualidades do LLDPE.

Como esta medida está relacionada à elasticidade do material, pode-se verificar a maior elasticidade apresentada, portanto, pelo PET ramificado.

5.2. Caracterização das blendas de PET ramificado com PET reciclado

5.1.5 Caracterização inicial

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam os resultados de caracterização inicial realizados para as blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado em PET reciclado. Tais blendas constituem as resinas PET_{Rr} (0%), BR1090 (10%), BR2080 (20%), BR4060 (40%) e PET_{Br}. As propriedades avaliadas foram viscosidade intrínseca, índice de fluidez e concentração de grupamentos terminais carboxílicos. Tais propriedades foram avaliadas anteriormente para as resinas originais e reprocessadas, conforme descrição no item 5.1.1.

Os gráficos apresentados contêm um ajuste polinomial de grau 2 usado para realçar o efeito observado, qual seja, um efeito sinérgico para as propriedades observadas entre 10 e 40%. As blendas com este teor apresentam uma concentração ótima para a qual parece haver um ganho em propriedades. Essa concentração é de, aproximadamente, 30% de PET ramificado.

As blendas com 30% de PET ramificado, caso confirmada a tendência observada, apresentariam maior viscosidade intrínseca e menores índice de fluidez e concentração de grupamentos terminais carboxílicos.

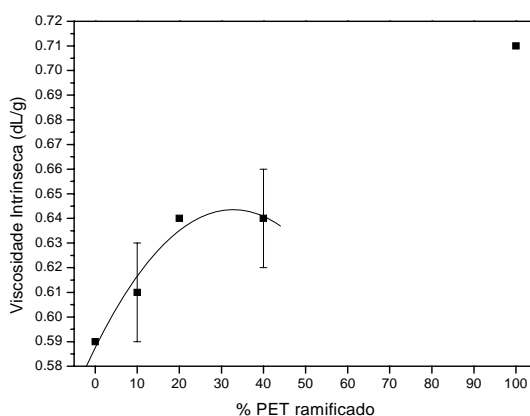


Figura 5.21. Viscosidade intrínseca das blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

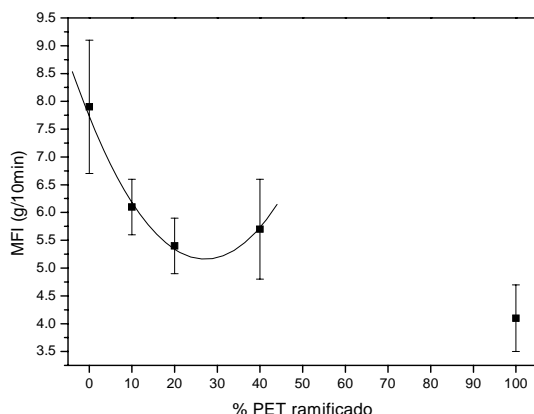


Figura 5.22. Índice de fluidez das blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

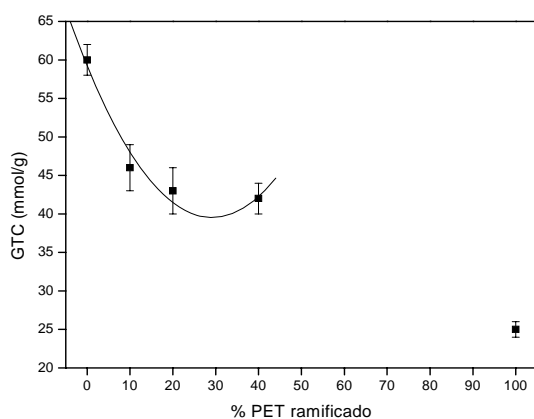


Figura 5.23. Concentração de Grupos terminais carboxílicos para as blendas formadas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

É importante ressaltar que, embora não seja um ajuste fino, a correlação obtida para o ajuste polinomial de grau 2 foi maior que 96% em todos os casos.

5.1.6 Propriedades térmicas

Os valores obtidos para as propriedades térmicas das blendas de PET reciclado com 0 (PET_R), 10 (BR1090), 20 (BR2080), 40 (BR4060) e 100% de PET ramificado (PET_{Br}) estão apresentados na Tabela 5.6. Os valores serão discutidos de forma similar à realizada no item 5.1.3.

Tabela 5.6. Propriedades térmicas das blendas de PET ramificado com PET reciclado.

		Blendas (% PET ramificado)				
		0	10	20	40	100
1º aquecimento	T_{m1} (°C)	245,8	246,2	245,1	244,8	243,0
	T_{m2} (°C)	168,4	169,5	169,2	167,4	169,3
	ΔH_m (J/g)	45,6	46,2	42,1	46,5	41,0
	%C	33,8	34,2	31,2	34,4	30,4
2º aquecimento	T_g (°C)	78,1	78,3	78,7	78,6	78,9
	T_m (°C)	243,9	243,6	243,0	242,6	239,4
	ΔH_m (J/g)	32,6	34,7	31,2	34,2	29,1
	%C	24,1	25,7	23,1	25,3	21,6
	T_c (°C)	194,0	194,0	190,9	190,0	170,9
	ΔH_c (J/g)	-43,6	-46,0	-38,5	-44,5	-35,6

Os termogramas referentes aos picos de fusão durante a primeira corrida de aquecimento das blendas de PET ramificado e PET reciclado são apresentados na Figura 5.24.

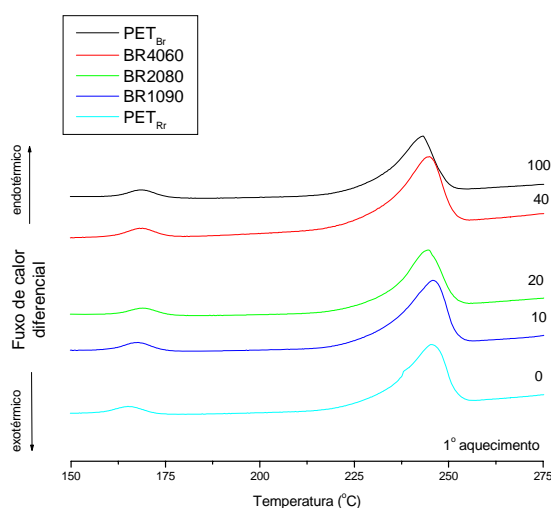


Figura 5.24 Curvas de calorimetria exploratória diferencial para o primeiro aquecimento das blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR₁₀₉₀), 20 (BR₂₀₈₀), 40 (BR₄₀₆₀) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado.

Observa-se, na Figura 5.24, a formação de dois picos de fusão. Tais resultados são similares àqueles obtidos para as resinas reprocessadas, sob as mesmas condições de processamento. Igualmente, a cristalinidade apresentada pelas blendas reflete a cristalização ocorrida durante o tratamento térmico de secagem, a 150°C, em atmosfera de vácuo.

A variação da temperatura de fusão, em função da concentração de PET ramificado foi avaliada, conforme os resultados apresentados na Figura 5.25. Enquanto o pico de menor temperatura apresentou pouca variação, há uma tendência observada de diminuição da temperatura de fusão (T_{m1}) conforme aumenta a participação do PET ramificado nas blendas.

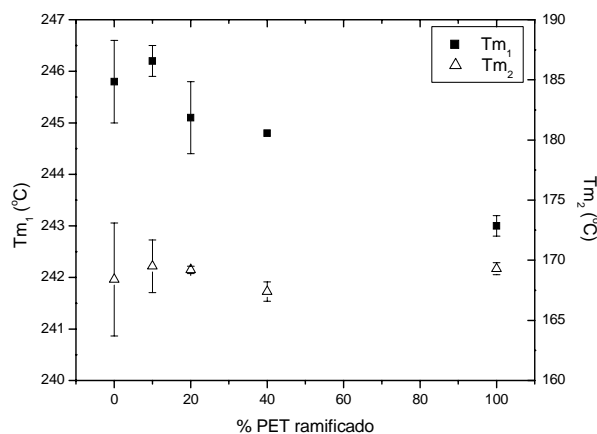


Figura 5.25. Temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) para as blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

A Figura 5.26 apresenta os termogramas obtidos para as blendas durante o resfriamento e a segunda corrida de aquecimento. Mais uma vez os resultados aqui obtidos serão avaliados conjuntamente por fornecerem importantes informações sobre a capacidade de cristalização da resina, a qual depende, em grande parte, de suas características estruturais.

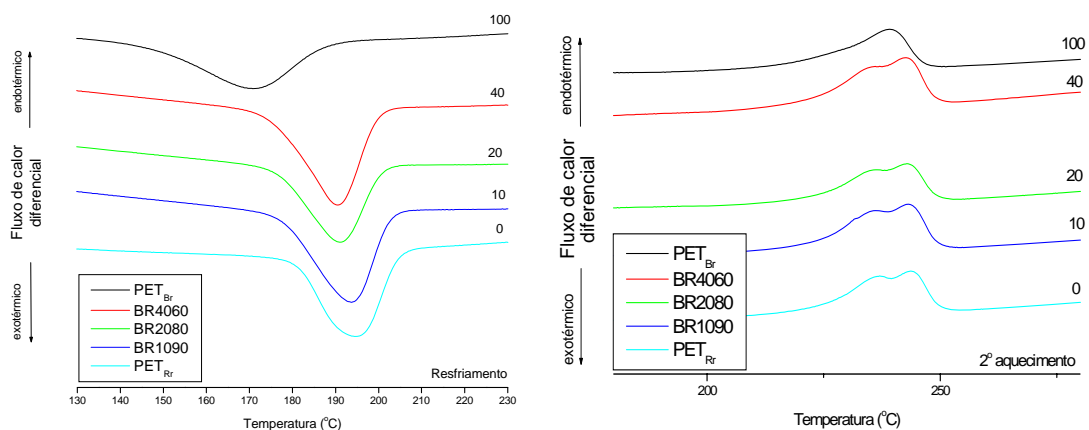


Figura 5.26 Curvas de calorimetria exploratória diferencial durante o resfriamento e o 2º aquecimento das blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR₁₀₉₀), 20 (BR₂₀₈₀), 40 (BR₄₀₆₀) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado.

Durante o resfriamento, observa-se um estreitamento do pico de cristalização das blendas, à medida que estas apresentam maiores teores de PET ramificado. Ocorre ainda a diminuição da temperatura de cristalização, em função do aumento do teor de PET ramificado.

A cristalinidade obtida na 1ª e 2ª corrida de aquecimento pode ser comparada com a entalpia de cristalização durante o resfriamento, conforme apresentado na Figura 5.28. Observa-se um mesmo comportamento para a 1ª e 2ª corrida de aquecimento, em virtude de processos de cristalização semelhantes aos quais as blendas foram submetidas. Os resultados de entalpia de cristalização apresentaram-se como uma imagem refletida daqueles obtidos para a cristalinidade durante a 1ª e 2ª corrida de aquecimento, conforme discussão apresentada no item 5.1.3.2.

A Figura 5.28 apresenta os resultados de T_m e T_c obtidos durante a 1ª e 2ª corrida de aquecimento e para o resfriamento das blendas.

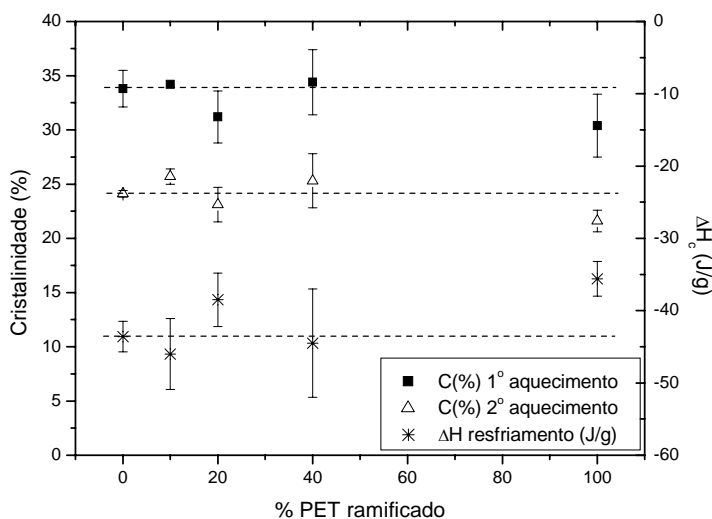


Figura 5.27. Cristalinidade medida na 1ª e 2ª corrida de aquecimento e entalpia de cristalização medida no resfriamento para blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

Com base na Figura 5.28, pode-se observar uma tendência à redução de T_m e T_c com o aumento do teor de PET ramificado. Há, portanto, um indício de que a presença do PET ramificado nas blendas parece dificultar a cristalização, de modo a promover cristais menos perfeitos, com menor temperatura de fusão. Porém, conforme observado na Figura 5.27, não houve variação perceptível nos níveis de cristalinidade.

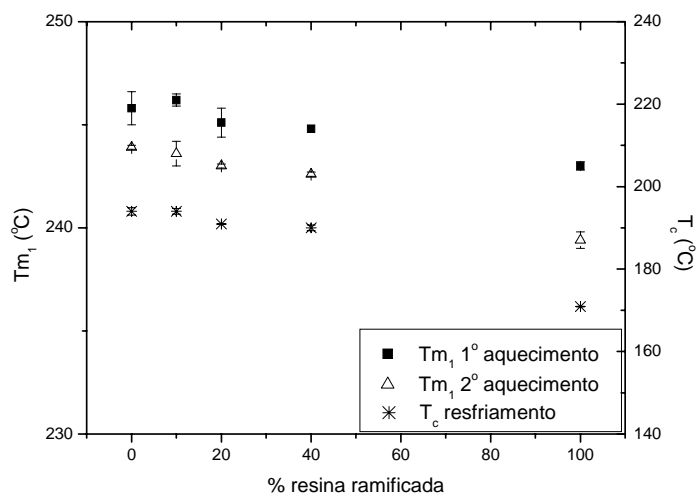


Figura 5.28. Temperaturas de fusão cristalina medidas durante o 1º e 2º aquecimento e temperatura de cristalização medida durante o resfriamento.

5.1.7 Caracterização reológica

5.1.7.1 Viscosidade a médias e altas taxas de cisalhamento

As viscosidades das blendas para médias e altas taxas de cisalhamento podem ser visualizadas na Figura 5.29. O aumento do teor de PET ramificado promoveu o aumento da viscosidade do fundido para as taxas de cisalhamento avaliadas, sendo que o PET ramificado (100%) apresentou maior viscosidade e o PET reciclado reprocessado (0%) a menor viscosidade em todas as taxas de cisalhamento empregadas no ensaio.

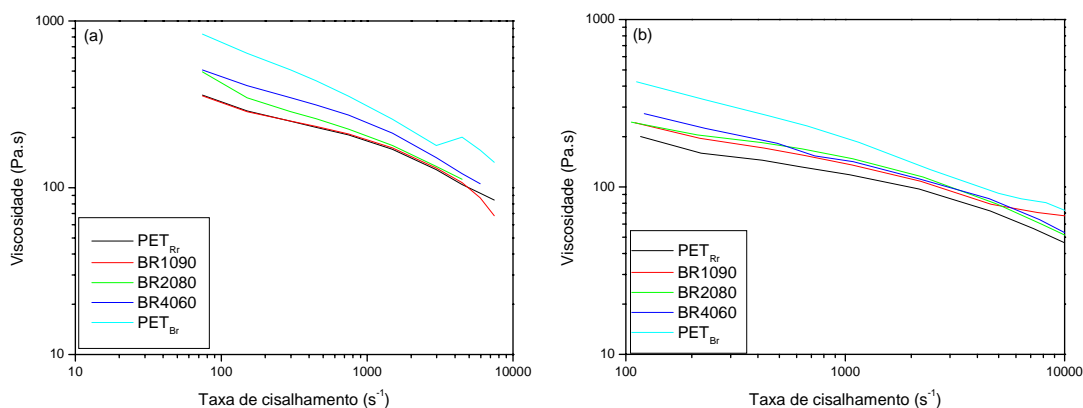


Figura 5.29 Viscosidade medida em reômetro capilar para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).

5.1.7.2 Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento

A Figura 5.30 apresenta as curvas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento medidas por reometria do tipo cone e placa. A maior viscosidade foi apresentada pelo PET_{Br} (100%) e os menores valores para o PET_{Rr} (0%). As blendas apresentaram valores intermediários, crescentes à medida que maiores teores de PET ramificado foram acrescentados à mistura.

Além de mudanças no valor de viscosidade, a taxa de cisalhamento que representou o fim do *plateau* newtoniano também apresentou variações, à medida que maiores teores de PET ramificado estavam presentes nas blendas.

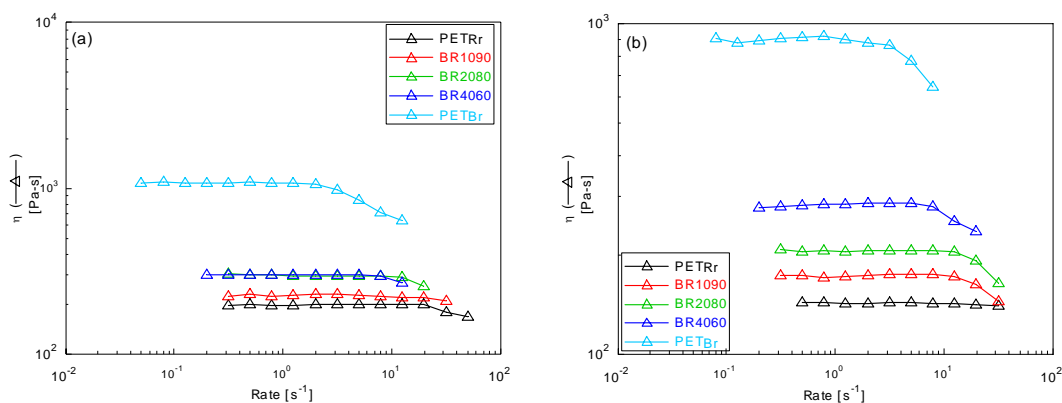


Figura 5.30 Viscosidade medida em reômetro cone e placa para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).

5.1.7.3 Curvas completas de viscosidade

Curvas completas de viscosidade foram obtidas, de acordo com o procedimento descrito anteriormente (item 5.1.4.3). Os resultados são apresentados na Figura 5.31. Com base nos ajustes realizados pelo modelo de Carreau foi possível calcular os valores de viscosidade no plateau newtoniano (*zero shear viscosity*), exibidos na Tabela 5.7.

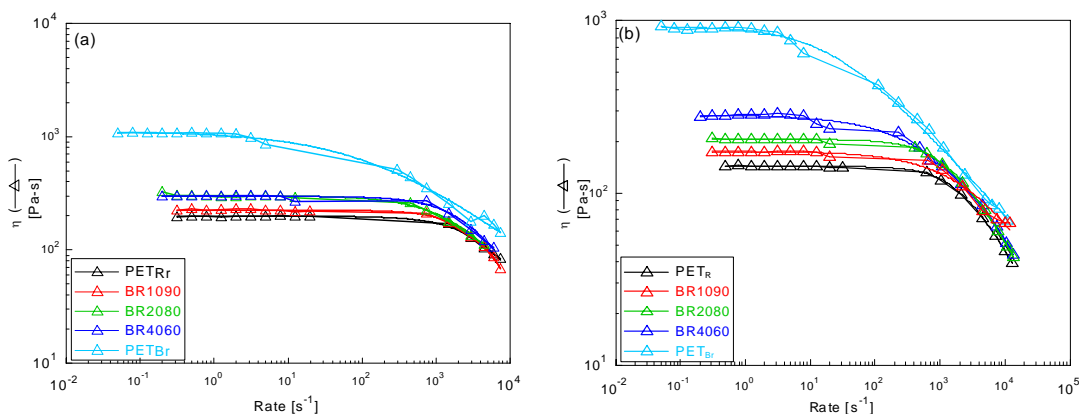


Figura 5.31. Curvas completas de viscosidade para blendas de PET reciclado com 0, 10, 20, 40 e 100% PET ramificado, medidas a 260°C (a) e 270°C (b).

Os valores de viscosidade *zero shear* para as blendas de PET reciclado com PET ramificado não obedecem à regra da mistura, conforme pode ser visualizado na Figura 5.32. As retas tracejadas e pontilhadas correspondem à viscosidade *zero shear* caso a variação das viscosidades das blendas em

função da concentração de PET ramificado seguisse a regra da mistura. O que se observa são valores menores de viscosidade, indicando a possível ocorrência de um efeito de plastificação das misturas.

Tabela 5.7. Viscosidade *zero shear* para as blendas com 0, 10, 20 e 40% de PET ramificado.

		% PET ramificado				
		0	10	20	40	100
η_0 (Pa.s)	260°C	193	218	299	293	1.100
	270°C	142	172	204	283	927

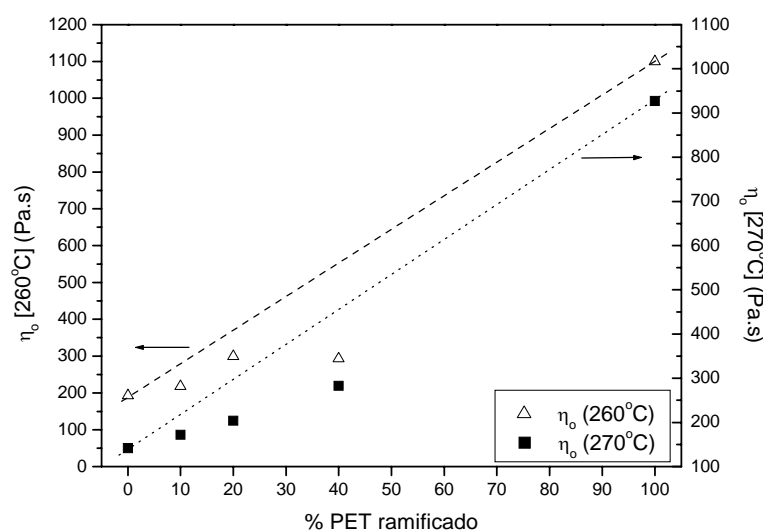


Figura 5.32. Viscosidade *zero shear* calculadas a 260 e 270°C para as blendas com 0, 10, 20, 40 e 100% de PET ramificado.

5.1.7.4 Primeira diferença de tensões normais

Os resultados de primeira diferença de tensões normais para as blendas são apresentados na Figura 5.33. As blendas apresentaram níveis de crescimento de tensões normais intermediários entre o PET reciclado reprocessado e o PET ramificado (reprocessado). As taxas de cisalhamento para as quais ocorreu o início do crescimento da primeira diferença de tensões

normais também apresentaram valores intermediários aos das resinas puras, como pode ser visualizado na Tabela 5.8.

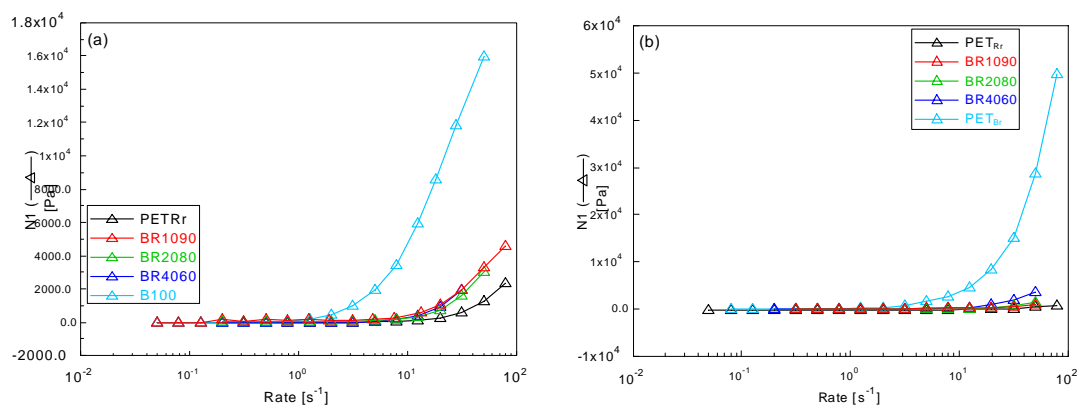


Figura 5.33. Primeira diferença de tensões normais para as blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR₁₀₉₀), 20 (BR₂₀₈₀), 40 (BR₄₀₆₀) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado a 260 (a) e 270°C (b).

Tabela 5.8. Taxas de cisalhamento para as quais ocorre o início do crescimento da primeira diferença de tensões normais para as blendas analisadas.

		% PET ramificado				
		0	10	20	40	100
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	260°C	19,9	12,6	12,6	12,6	1,99
	270°C	31,5	19,9	19,9	12,6	1,99

A adição do PET ramificado promoveu aumento da elasticidade do fundido e, também, a redução da taxa de cisalhamento para a qual inicia o crescimento de tensões normais.

5.1.7.5 Viscosidade complexa em regime oscilatório e Módulos de armazenamento e perda em cisalhamento

A viscosidade complexa, o módulo de armazenamento e o módulo de perda em cisalhamento são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36.

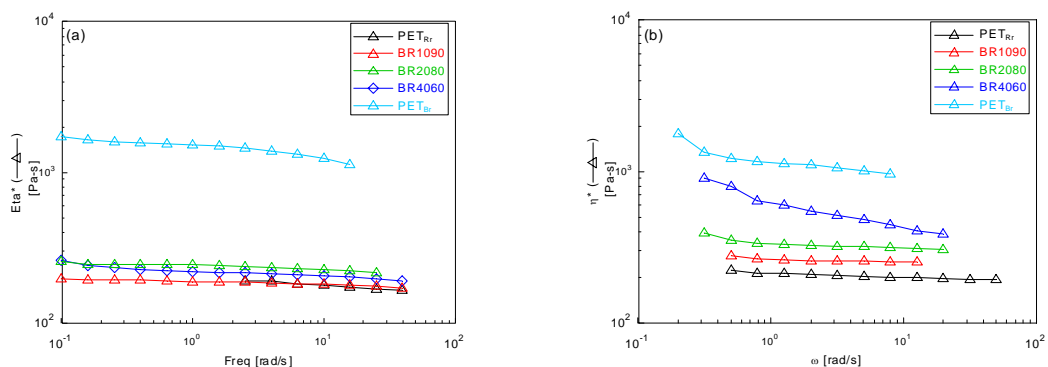


Figura 5.34. Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR₁₀₉₀), 20 (BR₂₀₈₀), 40 (BR₄₀₆₀) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado em PET reciclado.

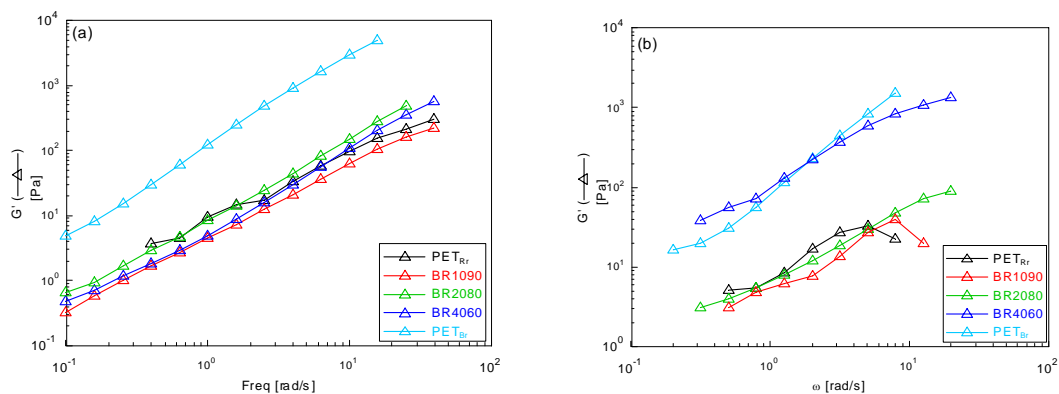


Figura 5.35. Módulo de armazenamento em cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR₁₀₉₀), 20 (BR₂₀₈₀), 40 (BR₄₀₆₀) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado.

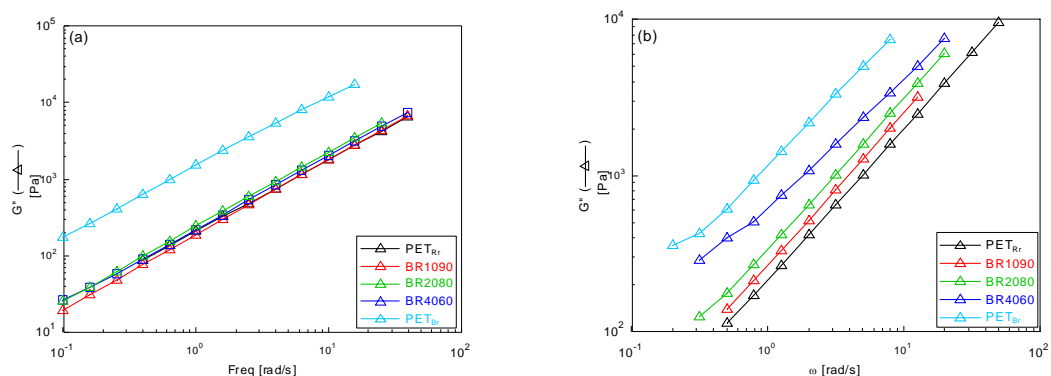


Figura 5.36. Módulo de perda em cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, medida a 260 (a) e 270°C (b), para as blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR_{1090}), 20 (BR_{2080}), 40 (BR_{4060}) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado.

Observa-se uma diferença quanto ao efeito da adição do PET ramificado, para as duas temperaturas de ensaio empregadas. A 260°C, a viscosidade complexa aumenta para blendas com até 20% de PET ramificado. A blenda com 40% de PET ramificado apresentou menor viscosidade que a blenda com 20%. Há, portanto, para essa temperatura, um ponto ótimo, entre 20 e 40% para o qual a viscosidade complexa é máxima.

A partir dos resultados de G' e G'' foram calculados os espectros de relaxação das blendas, conforme apresentado na Figura 5.37. Observa-se que a relaxação é mais acentuada para o PET ramificado. A 260°C o maior valor dentre as formulações contendo PET reciclado e PET ramificado obtido foi para o BR2080. A 270°C observou-se uma relaxação maior para o BR4060.

De um modo geral, o aumento no teor de PET ramificado promoveu um aumento no tempo de relaxação das blendas, sendo que a blenda BR4060 foi mais sensível ao efeito da temperatura.

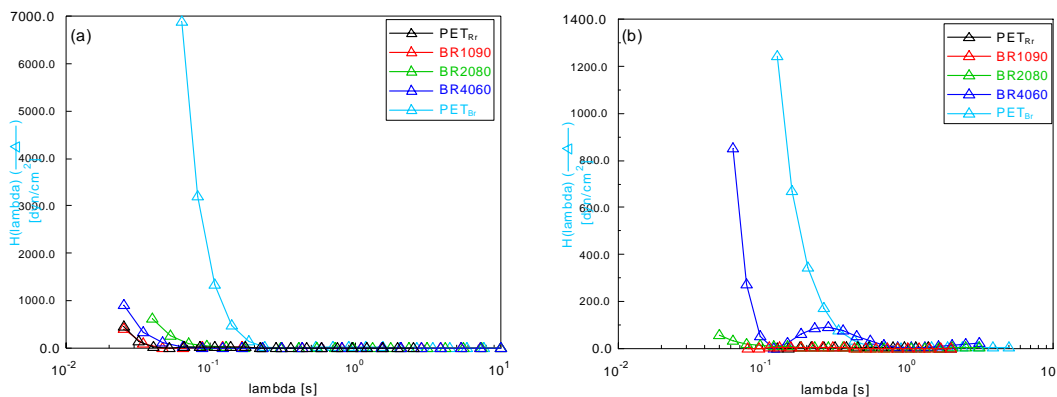


Figura 5.37. Espectro de relaxação das blendas com 0 (PET_{Rr}), 10 (BR_{1090}), 20 (BR_{2080}), 40 (BR_{4060}) e 100% (PET_{Br}) de PET ramificado a 260 (a) e 270°C (b).

5.2 Medidas de degradação em PET ramificado e linear

A Figura 5.38 apresenta um exemplo de uma curva de viscosidade em função do tempo obtida no reômetro cone e placa. No exemplo apresentado, a amostra é de PETBr, a qual foi previamente seca e ensaiada a 285°C, sob atmosfera de N_2 e frequência de 1,0 rad/s. Observa-se uma redução no G' , G'' e η^* em função do tempo por volta de 300s e, posteriormente, o aumento destas propriedades.

A redução das propriedades de G' , G'' e η^* até 300s pode ser atribuída à estabilização da resina fundida, com o relaxamento de tensões presentes. Em todo o tempo de duração do ensaio existe uma competição entre dois fenômenos, os quais são a degradação da resina (em função de temperatura e, em alguns casos, da presença de oxigênio e/ou umidade absorvida pela amostra) e a transesterificação.

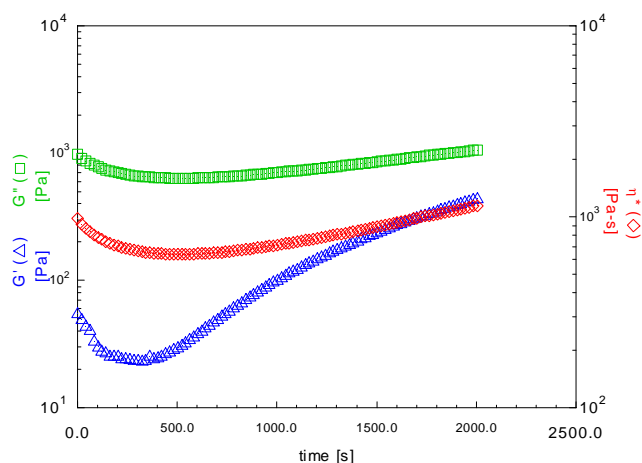


Figura 5.38. Ensaio de degradação/transesterificação para o PET_{Br} seco, a 285°C, em atmosfera de N₂.

Com base nas curvas obtidas (similares àquelas exibidas na Figura 5.38, foi feita a normalização dos resultados de viscosidade a partir da viscosidade inicial. Os resultados foram agrupados em dois gráficos, sendo o primeiro obtido para resinas secas e o segundo, para as resinas não secas, conforme exibido na Figura 5.39.

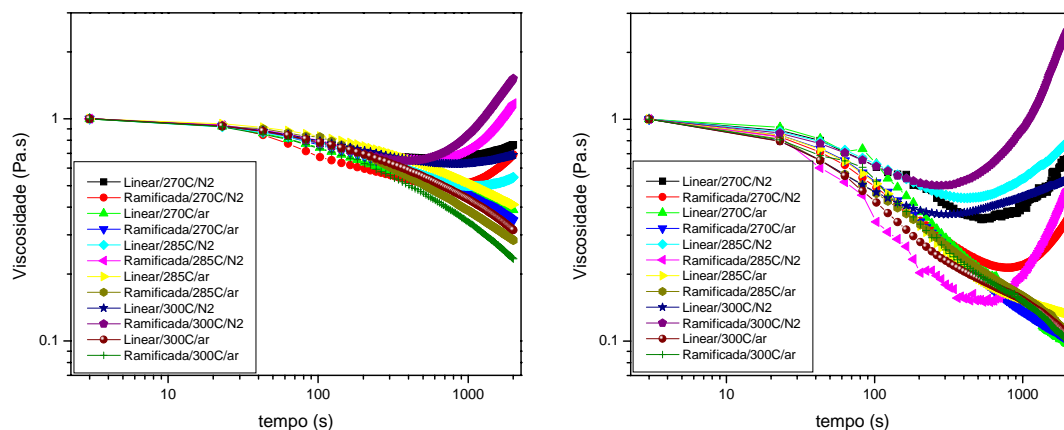


Figura 5.39. Curvas de viscosidade normalizada em função do tempo para as resinas PET_{Br} e PET_G obtidas em temperaturas de 270, 285 e 300°C, ao ar e em atmosfera de N₂ para amostras secas (a) e não secas (b).

Observa-se, com relação à Figura 5.39, diferentes comportamentos da viscosidade em função do tempo, dependendo das condições da amostra e do ensaio realizado.

Dois comportamentos distintos podem ser facilmente distinguidos. Para algumas condições de ensaio, há a redução da viscosidade ao longo do tempo de duração do experimento. Algumas amostras, porém, experimentam aumento da viscosidade em determinado tempo de ensaio, formando curvas com o final “para cima”.

O aumento da viscosidade foi observado para as resinas ensaiadas sob atmosfera de N_2 . Independentemente do tipo de resina (ramificada ou linear) ou das condições de temperatura/secagem empregadas, a presença de N_2 foi suficiente para promover o aumento da viscosidade durante os experimentos.

Dentre as resinas avaliadas, aquela que apresentou maior variação de viscosidade foi o PET_{Br}. Este material se mostrou mais sensível à degradação e à pós-condensação, sob as condições usadas no ensaio.

Observou-se uma tendência de aumento da variação de viscosidade com a temperatura.

Todas as resinas ensaiadas em atmosfera de ar apresentaram degradação durante todo o tempo de duração do experimento. As curvas de variação da viscosidade em função do tempo para as resinas secas apresentaram-se sob a forma de uma

Inicialmente observa-se que uma maior variação da viscosidade para os ensaios realizados com amostras não secas. A presença da umidade é responsável pela catálise de processos de degradação hidrolítica, promovendo a redução da massa molar do material e, com isso, de sua viscosidade.

6 Conclusões

Neste trabalho foi caracterizada uma resina de PET ramificado para uso como aditivo de processamento do PET reciclado. A caracterização contemplou ainda um PET grau garrafa, usado como referência, o PET reciclado e as resinas reprocessadas a partir do reciclado, do ramificado e do grau garrafa. Blendas com 10, 20 e 40% de PET ramificado em PET reciclado foram produzidas em uma extrusora rosca dupla.

O reprocessamento das resinas de PET ramificado, reciclado e grau garrafa permitiu avaliar o efeito do processamento sobre as propriedades destas resinas. Um alto nível de degradação foi observado, apesar das precauções tomadas. Porém, isso permitiu a obtenção de uma resina de PET ramificado com propriedades comparáveis ao PET grau garrafa.

A partir da caracterização inicial (índice de fluidez, viscosidade intrínseca e grupamentos terminais carboxílicos) foi possível catalogar as resinas em quatro categorias: o PET_B, de elevada massa molar (viscosidade); as resinas de PET_G e PET_{Br}, as quais podem ser comparadas, em virtude da semelhança de suas propriedades; o PET_R, o qual em virtude da degradação produzida durante o reprocessamento industrial apresentou propriedades inferiores ao da resina grau garrafa; o PET_{Gr} e o PET_{Rr}, resinas com maior nível de degradação. Em função de suas propriedades, cada grupo pode ser destinado a aplicações específicas, quais sejam: (1) reforço de pneu, (2) injeção/sopro de garrafas, (3) e (4) fibras têxteis.

A cristalinidade foi promovida durante a secagem dos materiais na estufa. Os resultados de DSC apontam para a dificuldade de cristalização do PET_B, o que pode ser atribuído a uma baixa mobilidade das cadeias poliméricas, devido à elevada massa molar e à presença de ramificações de cadeia.

As resinas de PET ramificado (PET_B e PET_{Br}) apresentaram maior viscosidade no patamar newtoniano e maior diminuição da viscosidade a altas taxas de cisalhamento (*shear thinning*), em comparação com o PET_G. As ramificações longas podem estar atuando promovendo uma maior densidade de emaranhamentos a baixas taxas de cisalhamento e a altas taxas, uma vez desfeitos os emaranhamentos, as ramificações podem promover o aumento do volume livre, reduzindo o atrito entre as cadeias e, conseqüentemente, a viscosidade do fundido.

A 1ª diferença de tensões normais, bem como a medida de G' indicam que as resinas ramificadas apresentam maior elasticidade do fundido, possivelmente, em decorrência de uma maior densidade de emaranhamentos.

O PET ramificado apresentou maior rapidez de reemaranhamento, possivelmente devido ao ancoramento das cadeias poliméricas, em virtude dos emaranhamentos formados pelas ramificações.

O efeito da degradação devido ao reprocessamento sobre as propriedades avaliadas consistiu na redução da viscosidade e da elasticidade do fundido das resinas avaliadas.

Um ponto ótimo quanto a propriedades físico-químicas, como viscosidade intrínseca, índice de fluidez e concentração de grupos terminais carboxílicos pode ser obtido para concentrações entre 20 e 40% de PET ramificado.

A adição de PET ramificado permitiu a obtenção de blendas com maior viscosidade do fundido e elasticidade. Tais blendas podem ser utilizadas em processos onde tais características são requeridas.

Não foi possível a obtenção de blendas com propriedades similares ao PET grau garrafa, em virtude da degradação ocorrida durante o reprocessamento.

Dentre as variáveis que mais afetaram a degradação, pode-se citar o efeito da atmosfera. Quando em atmosfera de ar, a degradação foi potencializada, em relação a ensaios em atmosfera de N₂.

7 Sugestão para trabalhos futuros

A realização deste trabalho permitiu detectar aspectos que podem ser explorados em projetos futuros, com relação a fechar questões não completamente respondidas pelo presente trabalho, bem como para a exploração de novas idéias surgidas a partir deste. Dentre tais aspectos pode-se citar:

1. Otimizar a etapa de produção das blendas no sentido de produzir resinas com maior viscosidade intrínseca.

2. Analisar a viscosidade elongacional do PET ramificado e se o mesmo apresenta comportamento troutoniano ou se a viscosidade elongacional aumenta com o aumento da taxa de elongação (*tension stiffening*), conforme reportado para outros polímeros ramificados.

3. Em virtude da maior viscosidade e elasticidade do fundido apresentadas pelo PET ramificado, investigar a possibilidade de aplicação desta resina para a extrusão/sopro de filmes tubulares, o que pode ser facilitado caso a resina apresente *tension stiffening*.

4. Realizar a injeção/sopro da resina PET_{Br} e avaliar as propriedades finais das pré-formas e garrafas produzidas, em comparação com aquelas produzidas a partir do PET_G.

5. Medir a massa molar e a distribuição da massa molar dos PETs utilizados neste estudo, por cromatografia (GPC), de modo a melhor distinguir o efeito da ramificação, da massa molar e da distribuição da massa molar sobre as propriedades avaliadas.

6. Medir as propriedades mecânicas de corpos de prova injetados a partir das resinas PET_{Br} e PET_G.

7. Realizar medidas de degradação similares às efetuadas neste trabalho, porém em um reômetro de torque, de modo a se obter ainda o efeito da degradação mecânica sobre a viscosidade do PET linear e ramificado.

8 Referências bibliográficas

- 1 REMÉDIO, M. V. P.; MANCINI, S. D. E ZANIN, M. Potencial de Reciclagem de Resíduos em um Sistema com Coleta de Lixo Comum. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n..1, 58-69, 2002.
- 2 ROSU, R. F.; SHANKS, R. A. E BHATTACHARYA, S. N. Shear rheology and thermal properties of linear and branched poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, vol. 40, p. 5891-5898, 1999.
- 3 HUDSON, N.; MACDONALD, W. A.; NEILSON, A.; RICHARDS, R. W.; SHERRINGTON, D. C. Synthesis and characterization of nonlinear PETs produced via a balance of branching and end-capping. **Macromolecules**, vol. 33, p. 9255-9261, 2000.
- 4 FERREIRA, A. B. H. **Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira S/A, 1995. 678 p
- 5 IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. URL: www.igbe.gov.br. Consultado em 11/09/2002.
- 6 PAGLIARUSSI, M. S.; GREGOLIN, J. A. R. E AGNELLI, J. A. M. Levantamento de Necessidades de Treinamento e Capacitação Profissional na Área de Tecnologia de Polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5, 1999. **Anais...** Águas de Lindóia: Associação Brasileira de Polímeros, 1999, v. 5.
- 7 LUND, H. F. **The McGraw-Hill recycling handbook**. New York: McGraw-Hill, 1993.
- 8 NEVES, F. Reciclagem de embalagens cartonadas TETRA PAK. In: **TETRA PAK – Artigos técnicos**. 1999. 75p.
- 9 IBAPLAC. **Prospecto de produtos**. 2000
- 10 DESIDERÁ, C. **Avaliação de Compósitos de HIPS reciclado e resíduos de madeira de reflorestamento (eucalipto e pinus)**. São Carlos, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos

-
- 11 MANCINI, S. D. **Estudos de hidrólise de PET pós-consumo no estado sólido visando a reciclagem química**. São Carlos, 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
 - 12 CEMPRE. **Ficha Técnica 3 – Plástico Filme**, 2000.
 - 13 FRATTINI, G. **Influência das condições de preparação e lavagem nas características físicas do PET recuperado de garrafas pós-consumo**. São Carlos, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
 - 14 CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 852p.
 - 15 BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3^a ed. John Wiley & Sons, 1984. 578p.
 - 16 CRAWFORD, R. J. **Plastics engineering**. 3^a ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998. 505p.
 - 17 MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1996.
 - 18 ABQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. Ano 30, São Paulo, 2003.
 - 19 MANCINI, S. D. **Caracterização física dos materiais processados na usina de reciclagem e compostagem de resíduos urbanos de Araraquara-SP com ênfase em materiais plásticos e estudo da influência de múltiplas reciclagens em propriedades do poli (tereftalato de etileno) – PET-pós consumo**. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
 - 20 SOUZA, J. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos: módulo 8. Termoplásticos de Engenharia**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, 2001. Notas de Aula.
 - 21 SCHMIDKE, W. Uma análise do procedimento de dois estágios na produção de pré-formas de PET. **Plástico Industrial**, 124-133, 2000.

-
- 22 Estratégias rumo ao plástico. **EMBANEWS**. São Paulo, v. 10, n. 119, 36-38, 2000.
- 23 RHODIA-STER. URL: www.rhodiaster.com.br. Consultado em 15/05/2002.
- 24 FANN, D. M.; HUANG, S. K.; LEE, J. Y. Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. Topographic study on thermal cristallinity of the injection-molded recycled PET. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 61, 261-271, 1996.
- 25 PACHECO, E. B. A. V. **Misturas Reativas de PET / Polietileno de Alta Densidade / Ionômeros e Estudos Mercadológicos para Aplicação em Reciclagem**. Rio de Janeiro, 1999. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 26 BRETAS, R. E. S. E D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2000. 196p.
- 27 BAIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids**. Vol 1. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- 28 KHANNA, Y. P. Dynamic Melt Rheology. I: Re-examining Dynamic Viscosity in Relationship to the Steady Shear Flow Viscosity. **Polymer Engineering and Science**, vol. 31, p. 440-444, 1991.
- 29 MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N. E ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 68-75, 1998.
- 30 TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. **European Polymer Journal**, vol. 36, p. 2075-2080, 2000.
- 31 FANN, D. M.; HUANG, S. K.; LEE, J. Y. Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. I. Dynamic Cooling Crystallization Studies on Blends Recycled with Engineering PET. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 61, p. 1375-1385, 1996.

-
- 32 MANCINI, S. D. E ZANIN, M. Degradation of post-consumer PET during recycling by injection moulding. **Polymer Recycling**, vol. 3, n. 3, p. 239-245, 1999.
- 33 MANCINI, S. D. E ZANIN, M. Recyclability of PET from virgin resins. **Materials Research**, vol. 2, n. 1, p. 33-38, 1999.
- 34 SPINACÉ, M. A. S. **Poli (tereftalato de etileno):** reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização. Campinas, 2000. Tese (Doutorado em Química). IQ, UNICAMP.
- 35 PACI, M. E LA MANTIA, F. P. Influence of small amounts of PVC on the recycling of PET. **Polymer Degradation and Stabilization**, vol. 63, p. 11-14, 1999.
- 36 PAWLA, K. A.; PLUTA, M.; MORAWIEC, J.; GALESKI, A.; PRACELLA, M. Characterization of scrap PET. **European Polymer Journal**, vol. 36, p. 1875-1884, 2000.
- 37 MANCINI, S. D. E ZANIN, M. Consecutive steps of PET recycling by Injection: Evaluation of the Procedure and of the Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 76, p. 266-275, 2000.
- 38 BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Dynamic Thermomechanical and Tensile Properties of Chain-Extended Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 70, p. 797-803, 2000.
- 39 RHODIA-STER. **Manual técnico resinas Rhopet**, 2002.
- 40 FARAH, M. E BRETAS, R. E. S. Caracterização reológica de poliésteres de engenharia para moldagem por injeção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 4. **Anais...** Gramado: Associação Brasileira de Polímeros, 2001, p. 1553-1556.
- 41 ROXO, G. S. **Propriedades reológicas de poliamidas de aplicação têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). São Carlos, 2002. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

-
- 42 DEL PRETTE, L. **Relatório final de estágio:** Programa de Integração Empresa-Escola-Governo. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, 2001. 75p. Relatório de estágio.
- 43 SHAN, C. L. P. **Approaches to tailoring the structures and properties of polyethylene.** Waterloo, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de Ontário.
- 44 PRASAD, A. Polyethylene, metallocene linear low density. In: **Polymer Data Handbook**, Oxford University Press, p.529-539, 1999.
- 45 MAIER, R. D. Metaloceno: por que ele torna as resinas especiais? **Plástico Industrial**, vol. 17, p. 28-51, 2000 (trad. Antônio Carlos Gomi).
- 46 YAN, D.; WANG, W. J.; ZHU, S. Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. **Polymer**, vol. 50, p. 1737-1744, 1999.
- 47 DOW CHEMICAL. URL: www.dowchemical.com. Consultado em 12/09/2002.
- 48 Odian, G. **Principles of Polymerization.** 2^a ed., New York: John Wiley, 1981.
- 49 JAYAKANNAN, M.; RAMAKRISHNAN, S. Syntesis and Thermal Analysis of Branched and 'Kinked' Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, vol. 36, p. 309-317, 1998.
- 50 WEISSKOPF, K. Analysis of Branched Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 39, p. 2141-2152, 1990.
- 51 YILMAZER, U.; XANTHOS, M.; BAYRAM, G.; TAN, V. Viscoelastic Characteristics of Chain Extended / Branched and Linear Polyethylene Terephthalate Resins. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 75, p. 1371-1377, 2000.
- 52 INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; ACIERNO, D. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, vol. 41, p. 6825-6831, 2000.

-
- 53 BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Dynamic Thermomechanical and Tensile Properties of Chain-Extended Poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 70, p. 797-803, 1998.
- 54 TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. **European Polymer Journal**, vol. 36, p. 2075-2080, 2000.
- 55 YOUNG, M. W.; XANTHOS, M.; KARAYANNIDIS, G. P.; BIKIARIS, D. N. Processamento reativo promove a modificação reológica do PET. **Plástico Industrial**, p. 36-47, 2000. (Trad: Antonio Augusto Gorni.)
- 56 HARRELL, E. R.; NAKAJIMA, B. F. Modified Cole-Cole Plot Based on Viscoelastic Properties for Characterizing Molecular Architecture of Elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 29, p. 995-1010, 1984.
- 57 Manaresi, P.; Parrini, P.; Semeghini, G. L.; Fornasari, E. Branched poly(ethylene terephthalate) correlations between viscosimetric properties and polymerization parameters. **Polymer**, vol. 17, p. 595-560.
- 58 Manaresi, P.; Munari, A.; Pilati, F.; Alfonso, G. C.; Russo, S.; Sartirana, M. L. Synthesis and characterization of highly branched poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, vol. 27, p. 955-960, 1986.
- 59 Langla, B.; Strazielle, C. Caractérisation et propriétés rhéologiques em nilieu dilué et à l'état fondu dès poly(téréphthalate d'ethylene)s linéaires et ramifiés. **Makromol. Chem.**, vol. 187, p. 591-609, 1986.
- 60 HESS, C.; HIRT, P.; OPPERMANN, W. Influence of Branching on the Properties of Poly (ethylene terephthalate) fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 74, p. 728-734, 1999.
- 61 YOON, K. H.; MIN, B. G.; PARK, O. O. Effect of multifunctional comonomers on the properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers. **Polymer International**, vol. 51, p. 134-139, 2002.

-
- 62 ROSU, R. F.; SHANKS, R. A. E BHATTACHARYA, S. N. Synthesis and characterization of branched poly (ethylene terephthalate). **Polymer International**, vol. 42, p. 267-275, 1997.
- 63 ROSU, R. F.; SHANKS, R. A. E BHATTACHARYA, S. N. Dynamic rheology of branched poly (ethylene terephthalate). **Polymer International**, vol. 49, p. 203-208, 2000.
- 64 CARVALHO, C. M. **Caracterização e comportamento de injeção de resina PET modificada com agente ramificante**. São Carlos, 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 65 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer**, D4603-96. Philadelphia, 1996.
- 66 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**, D1238-90b. Philadelphia, 1990.
- 67 Giannotta, G.; Pó, R.; Cardi, N.; Tampellini, E.; Occhiello, E.; Garbassi, F. Processing Effects on Poly(Ethylene Terephthalate) From Bottle Scraps. **Polymer Engineering and Science**, vol. 34, n. 15, p. 1219-1223, 1994.
- 68 MEDELLÍN-RODRIGUES, F.J. The triple melting behavior of poly (ethylene terephthalate): molecular weight effects.
- 69 KARAYANNIDIS, G. P.; KOKKALAS, D. E.; BIKIARIS, D. Solid-state Polycondensation of Poly (ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 50, p. 2135-2142, 1993.
- 70 DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt Rheology and its role in plastics processing: theory and applications**. New York: Chapman & Hall, 1985.
- 71 PESSAN. L. A. **Processamento de polímeros**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, 1995. Notas de aula.

72 MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of polymer processing.** New York:
McGraw-Hill, 1977.

O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O conceito de desenvolvimento sustentável teve sua difusão a partir da década de 1980, sendo uma expressão derivada da língua anglo-saxônica (*sustainable development*), utilizada inicialmente pela União Internacional pela Conservação da Natureza (IUCN). Sua colocação como um novo paradigma data da conferência mundial sobre conservação e o desenvolvimento, da IUCN (Ottawa, Canadá, 1986), quando foram colocados os seguintes princípios:

- Integrar conservação da natureza e desenvolvimento;
- Satisfazer as necessidades humanas fundamentais;
- Perseguir equidade e justiça social;
- Buscar a autodeterminação social e respeitar a diversidade cultural;
- Manter a integridade ecológica

Segundo Sachs (apud Montibeller-filho, 2001) a sustentabilidade apresenta cinco dimensões, a saber (os objetivos específicos de cada dimensão da sustentabilidade se encontram descritos entre parênteses): a sustentabilidade social (redução das desigualdades sociais); econômica (aumento da produção e da riqueza social, sem dependência externa); ecológica (melhoria da qualidade do meio ambiente e preservação das fontes de recursos energéticos e naturais para as próximas gerações); espacial (evitar excesso de aglomerações) e cultural (evitar conflitos culturais com potencial agressivo). A classificação do autor contempla os agentes social, econômico e ecológico, que em nosso entendimento, constituem três pilares fundamentais na discussão sobre desenvolvimento e, em especial, desenvolvimento sustentável. Ressalta-se, ainda, na classificação de Sachs, o destaque para que o desenvolvimento não se dê com prejuízo dos ambientes construídos e a importância da diplomacia e a tolerância, a nortear a relação entre povos e culturas.

Em 1987, no Relatório Brundtland, da Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, o conceito de desenvolvimento sustentável é

apresentado ao mundo, a partir da seguinte definição: “desenvolvimento que responde às necessidades do presente sem comprometer as possibilidades das gerações futuras de satisfazerem suas necessidades”. A definição exposta, adotada ainda como a essência do desenvolvimento sustentável, é capaz de equacionar os aspectos intrageracional (atuais gerações), intergeracionais (gerações futuras) e internacional (em todos os povos) (Montibeller-filho, 2001). Considera a necessidade de um desenvolvimento, não apenas de um crescimento (econômico). Não despreza a satisfação das necessidades da geração presente. Porém, define que, tanto em essência, quanto em forma (método), a satisfação da geração presente não pode comprometer que as gerações futuras satisfaçam suas necessidades. Concebe-se a presença de elementos socioeconômicos e ambientais, contemplados na definição.

Montibeller-filho analisou sob um enfoque ambiental (ainda que sem desconsiderar aspectos sociais e econômicos) a possibilidade de o desenvolvimento sustentável ser atingido em uma economia capitalista, avaliando a questão sob a ótica de três correntes econômico-ambientais (a economia ambiental neoclássica, a economia ecológica e o ecomarxismo).

A economia ambiental neoclássica procura incorporar a consideração ambiental aos tradicionais sistemas econômicos neoclássicos, por meio da valoração monetária de externalidades aplicada aos bens e serviços ambientais. Para o autor, ainda que isto amenize a exploração indiscriminada dos recursos naturais, não constitui uma atuação sustentável, em virtude das dificuldades de atribuição de valores corretos - principalmente "por falta de padrão atual para medir as necessidades e aspirações das gerações futuras". Mesmo os indicadores de sustentabilidade normalmente utilizados para avaliar o nível de sustentabilidade presente (PIB verde, IDH, etc) padecem das mesmas dificuldades.

Os economistas ecológicos aplicam o conceito de espaço ambiental, ou seja, a consideração da situação sócioambiental em todos os locais que se relacionam economicamente. "Para diminuir o efeito das trocas ecologicamente desiguais, que normalmente se dão no espaço ambiental de um país (ou região), esses economistas propõem a pressão 'de fora' (...) da economia sobre

o mercado, para que ele passe a absorver, pelo menos em parte, o custo ambiental". Porém, segundo o autor, as decisões de acordo com esta corrente deveriam ser regidas pelo critério da racionalidade ambiental, o que não se aplica dentro de um sistema capitalista.

Por fim, uma análise ecomarxista incorpora a questão ambiental às análises marxistas, ao considerar duas contradições fundamentais do capitalismo. A primeira contradição do capitalismo foi bastante estudada por Marx e é pode ser analisada pela observação de que a exploração das forças produtivas (trabalho, terra) pelo capital é a origem do lucro capitalista, o que exige um nível de exploração crescente, para alimentar o sistema. Porém, a exploração resulta no empobrecimento e degradação das forças produtivas (perda de produtividade do solo, degradação das condições de trabalho, desemprego gerado pela substituição tecnológica), que, por sua vez são a fonte do sistema capitalista. Assim, à medida que o capital evolui, apropria-se das forças produtivas, degradando-as e, conseqüentemente, afetando o seu desenvolvimento futuro. Na análise da primeira contradição fundamental do capitalismo, o enfoque consistiu no trabalho não pago às forças produtivas (*mais valia*) A segunda contradição aplica-se, de forma semelhante, à natureza, considerando uma *mais valia natural*, que constitui igualmente em uma fonte de lucro para o capitalista, o qual se apropria dos recursos da natureza não pagando ou pagando um valor inferior àquele utilizado. Em análise realizada para a análise dos custos ambientais da extração de carvão no sul de Santa Catarina, o autor avalia que o preço final do aço, caso incorporasse apenas a degradação das áreas afetadas para a extração de carvão inviabilizaria o seu processo produtivo.

Conclui Montibeller-filho quanto à "impossibilidade de que no mundo capitalista venha a atingir-se o desenvolvimento sustentável", pois "os condicionantes inerentes ao modo capitalista de produção e consumo levam-no a não poder passivamente permitir a colocação de entraves sociais que venham a prejudicar significativamente o lucro". De fato, o modelo de produção e consumo vigente tem sido apontado como o maior entrave para o desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, à própria existência

humana e planetária. Segundo dados da ONU, entre 1954 e 1995 a população mundial se multiplicou por um fator de aproximadamente 2, enquanto o consumo de água, terra, energia e matéria-prima se multiplicou por um fator em torno de 7 (Zanin et al., 2003).

A dialética produção-consumo sugere que a intervenção deliberada proposta pelos movimentos ambientalistas ocorre em duas vertentes: a primeira na pressão que o movimento exerce sobre o poder público no sentido de criar regulamentações para que o processo produtivo ocorra com menor impacto ambiental (e social); por outro lado, ocorre um processo de conscientização da classe consumidora para um consumo consciente.

De acordo com relatório da ONG ambientalista Instituto Worldwatch “o consumismo desenfreado é a maior ameaça à humanidade, por esgotar os recursos naturais e piorar a qualidade de vida”. O consumismo ao mesmo tempo que gera maior uso dos recursos naturais, também implica em geração de maior quantidade de resíduos. Por isso a redução dos hábitos de consumo ou um consumo que implique em menor desgaste ambiental foi sugerido como medida prioritária para a solução da problemática dos resíduos.

Ainda segundo o relatório citado, observa-se a presença de ilhas de consumo - 12% da população mundial da União Européia e EUA responde por 60% do consumo mundial, enquanto 1/3 da população mundial que vive na África e no sul da Ásia responde por apenas 3,2% deste consumo. Os gastos mundiais com consumo de produtos para maquiagem, perfumes e cruzeiros de navio seriam suficientes como recursos extras para garantir o cumprimento de um pacote de metas sociais, como saúde reprodutiva para todas as mulheres, eliminação da fome e da desnutrição, fim do analfabetismo, água potável para todos e imunização de todas as crianças.

O desenvolvimento sustentável nos coloca o comprometimento de atingirmos um nível de desenvolvimento que garanta as necessidades da geração presente, sem comprometermos a das gerações futuras. Porém, em face dos números apresentados pelo Instituto Worldwatch, qual a necessidade da geração atual? O que realmente é necessário? Se há uma falta de respostas exatas às questões apresentadas, existem princípios de

sustentabilidade que podem ser aplicados como norteadores do processo de construção da sustentabilidade. Milanez (2002) sistematizou princípios gerais de sustentabilidade encontrados na literatura e agrupou-os, de acordo com a definição de Brundtland entre aqueles que fazem referência à geração presente e às gerações futuras. Entre os dois grupos, coloca ainda o princípio do respeito às condições locais. A descrição dos quinze itens se encontra pormenorizada no trabalho do autor. Em trabalho anterior, Del Prette e Zanin apresentam uma livre adaptação dos princípios apresentados pelo autor para a criação de princípios de sustentabilidade para o processo de produção científica na área de reciclagem de resíduos. Este trabalho é sinteticamente apresentado no Apêndice B.

APÊNDICE B

PRINCÍPIOS DE SUSTENTABILIDADE

Princípio humanitário

Os seres humanos são o centro das preocupações para um desenvolvimento sustentável, tendo o direito a uma vida saudável e produtiva em harmonia com o meio ambiente.

Princípio da geração de renda

Quando houver um contexto de alto desemprego, os governos devem promover métodos e investimentos intensivos em mão de obra, se forem economicamente eficientes.

Princípio da gestão cooperativa e participativa

Os problemas relacionados à sustentabilidade dizem respeito a todos, devendo ser resolvido através de igualdade, solidariedade, companheirismo, dignidade humana e respeito. As soluções não devem ser encontradas por meio de uma imposição do Estado sobre indústria e sociedade. Ao contrário, o processo deve ocorrer de forma participativa, havendo cooperação, divisão de trabalho e consenso. (...)

Princípio da equidade

Todas as pessoas têm o mesmo direito de suprir suas necessidades, pelo acesso aos recursos naturais e aos serviços públicos. Especial atenção deve ser dada aos pobres, mulheres, crianças, povos indígenas ou sob opressão. Todo esforço deve ser feito na erradicação da pobreza e redução das disparidades sociais. No nível mundial, os países mais pobres e ambientalmente mais vulneráveis devem receber maior atenção e apoio.

Princípio da eficiência econômica responsável

Os projetos econômicos não devem ser elaborados isoladamente, mas considerando a proteção do ambiente e o desenvolvimento social.

Princípio do poluidor pagador

Os custos da remediação ambiental, das medidas compensatórias e da prevenção da poluição devem ser arcados pelas partes responsáveis, alocando-se, dessa forma as responsabilidades. (...)

Princípio do respeito às condições locais

Durante a elaboração de suas legislações, os Estados devem atentar para os padrões objetivos e prioridades gerenciais adotados, de forma que estes reflitam o contexto ambiental e de desenvolvimento no qual se localizam.

Princípio da responsabilidade intergeracional

As atividades desenvolvidas no presente, principalmente relacionadas ao consumo de recursos naturais e uso da capacidade de assimilação do meio ambiente, devem levar em consideração os impactos para as gerações futuras.

Princípio da avaliação de impactos sociais e ambientais

A avaliação dos impactos ambientais, como um instrumento, deve ser realizada e submetida à decisão de autoridades competentes, no caso de atividades que possam gerar alguma consequência adversa sobre a sociedade ou meio ambiente.

Princípio preventivo

Os riscos e danos ambientais devem ser evitados o máximo possível desde o início, devendo ser estudados e avaliados previamente, de forma a orientar a escolha da solução adotada.

Princípio do uso dos recursos naturais

O uso de recursos naturais renováveis não deve ocorrer a uma taxa superior à sua capacidade regenerativa; no caso de recursos não-renováveis, a velocidade de extração deverá estar condicionada ao prazo necessário para o desenvolvimento de tecnologias substitutivas... Na busca de soluções

tecnológicas, quando possível, deve-se escolher aquelas que consumam a menor quantidade de recursos.

B.2. Aplicação de princípios de sustentabilidade na pesquisa sobre reciclagem de materiais

Visando a aplicação de princípios de sustentabilidade como elementos norteadores para a pesquisa em reciclagem de materiais, onze princípios derivados do relatório Brundtland foram selecionados. Os princípios, descritos anteriormente, foram então livremente adaptados de maneira que possam ser direcionados para subsidiar as atividades de pesquisa na área de reciclagem de resíduos.

1) Princípio humanitário

Os seres humanos são o centro das preocupações para um desenvolvimento sustentável. Todo conhecimento gerado na área de reciclagem de resíduos, deve, portanto, priorizar a satisfação de suas necessidades atuais e futuras, incluindo o direito a uma vida saudável e produtiva em harmonia com o meio ambiente.

2) Princípio da geração de renda

Em contextos de alto desemprego, as pesquisas geradas precisam contemplar o desenvolvimento de métodos e investimentos intensivos em mão de obra, se forem economicamente eficientes.

3) Princípio da gestão cooperativa e participativa

Os problemas relacionados à sustentabilidade dizem respeito a todos, não podendo ser compartimentada a produção e divulgação de conhecimento. Tanto quanto possível, devem ser priorizados trabalhos envolvendo equipes multidisciplinares, incluindo elementos da própria comunidade, de maneira que

o processo ocorra de forma participativa, havendo cooperação, divisão de trabalho e consenso, pautados por valores como igualdade, solidariedade, companheirismo, dignidade humana e respeito.

4) Princípio da eqüidade

Todas as pessoas têm o mesmo direito de suprir suas necessidades, pelo acesso aos recursos naturais e aos serviços públicos. Assim, a divulgação do conhecimento científico e tecnológico não pode encontrar barreiras quanto a escolaridade e condição sócio-econômica. O conhecimento, especialmente aquele gerado em instituições públicas, é um bem público e seu valor é tanto mais reconhecido quanto maior for revertido em benefícios para a sociedade, como um todo e, em especial, para a comunidade local. Especial atenção deve ser dada à erradicação da pobreza e redução das disparidades sociais. Os contextos que apresentem maior pobreza e ambientes mais vulneráveis devem receber maior atenção e apoio para a geração de conhecimento capaz de contribuir para a sua solução.

5) Princípio da eficiência responsável

Os projetos de pesquisa não devem ser elaborados isoladamente, mas considerando a proteção do meio ambiente e do desenvolvimento social.

6) Princípio do poluidor pagador

Os custos da remediação ambiental, das medidas compensatórias e da prevenção da poluição oriundas da atividade de pesquisa devem ser arcados pelas partes responsáveis, alocando-se, dessa forma as responsabilidades.

7) Princípio do respeito às condições locais

Durante a elaboração de seus projetos de pesquisa, as instituições devem atentar para os padrões objetivos e prioridades gerenciais adotados, de forma que estes reflitam o contexto ambiental e de desenvolvimento no qual se localizam.

8) Princípio da responsabilidade intergeracional

As atividades de pesquisa desenvolvidas no presente, principalmente relacionadas ao consumo de recursos naturais e uso da capacidade de fôssa do meio ambiente, devem levar em consideração os impactos para as gerações futuras.

9) Princípio da avaliação de impactos sociais e ambientais

A avaliação dos impactos ambientais, como um instrumento, deve ser incentivada como atividade de pesquisa, devendo ser realizada de forma responsável e submetida à decisão de autoridades competentes, no caso de atividades que possam gerar alguma consequência adversa sobre a sociedade ou meio ambiente.

10) Princípio preventivo

Os riscos e danos ambientais devem ser evitados o máximo possível desde o início da pesquisa, devendo ser estudados e avaliados previamente, de forma a orientar a escolha da solução adotada.

11) Princípio do uso dos recursos naturais

Pesquisas que orientem o uso de recursos naturais renováveis devem atentar para que este uso não ocorra a uma taxa superior à sua capacidade regenerativa. Para o caso de recursos não-renováveis, constitui-se necessidade premente a geração de conhecimento que promova o desenvolvimento de tecnologias substitutivas. Na busca de soluções tecnológicas, quando possível, deve-se escolher aquelas que consumam a menor quantidade de recursos, sendo incentivadas iniciativas de reciclagem capazes de subordinar ao resíduo o maior número de ciclos produtivos.

B.3. Estudo de casos de uso de princípios de sustentabilidade na pesquisa em reciclagem de materiais

Destacamos, a seguir, alguns exemplos que ilustram de que maneira a busca de sustentabilidade vem sendo aplicada à pesquisa em reciclagem de materiais:

(a) seleção do problema de pesquisa: Fratini (2000), em seu projeto de mestrado, no início do trabalho, havia selecionado como tema de pesquisa o estudo da reciclagem de PET/PE oriundos de resíduos pós-consumo. A temática de trabalho é altamente relevante e atual, em virtude de ambos serem os plásticos rígidos com maior presença nos resíduos sólidos urbanos. Após sua qualificação, dentro do tema, o mestrando assistiu a uma série de cursos e palestras sobre reciclagem de materiais e desenvolveu a hierarquia do processo de reciclagem apresentada neste trabalho. Considerando a prioridade que existe, em termos de sustentabilidade, da reciclagem mecânica de resíduos puros, em preferência à mistura de materiais, o aluno então modificou seu problema de pesquisa de maneira a estudar procedimentos de preparação e lavagem de resíduos PET pós-consumo para reduzir seu nível de contaminação e, assim, potencializar a reciclagem deste material.

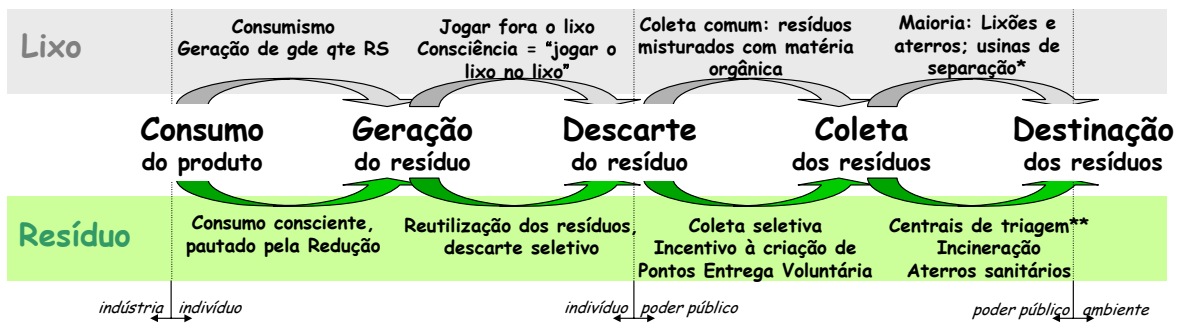
(b) inclusão de aspectos da realidade local ao trabalho: Mancini (1996) e Remédio (1999), em suas respectivas dissertações de Mestrado, além de estudarem aspectos técnicos da reciclagem de resíduos, estenderam seu foco de pesquisa para incluir a análise de uma usina de separação de material oriundo do lixo domiciliar, triagem dos resíduos aí contidos e destinação para indústria de reciclagem. Ambos puderam quantificar o nível de contaminação existente na usina de separação, onde os resíduos são oriundos de descarte e coleta convencionais e apresentaram sugestões que nortearam futuros processos de intervenção quanto à gestão ambiental, em prefeituras de nossa região.

(c) formação de parcerias: além de atender à pesquisa técnica na área de reciclagem, o 3R: núcleo de reciclagem de resíduos desenvolve atividades em parceria com o poder público, escolas e outras instituições de ensino e, dentro

da universidade, com pesquisadores de diferentes departamentos. Como destaque, pode-se ressaltar o Projeto de Políticas Públicas, com financiamento da FAPESP, a partir do qual foram possíveis desenvolver trabalhos de pesquisa com formação de cooperativas populares para atuarem na cadeia da reciclagem de resíduos. O processo de formação de cooperativas populares e proposição de políticas públicas envolveu reuniões entre diferentes colegiados, representantes do poder público, ONGs e catadores.

(d) seleção das técnicas de análise que impliquem em menor impacto social e ambiental: De Paoli e colaboradores (desenvolveram uma metodologia para que a análise de degradação em PET possa ser realizada sem o uso de técnicas que envolvam solventes potencialmente prejudiciais à saúde humana e ao ambiente. Embora a metodologia envolva uma calibração inicial, a partir das técnicas rejeitadas, realizada essa calibração, não há mais necessidade de usá-las (Spinacé e De Paoli, 2001).

(e) divulgação dos resultados obtidos à comunidade: diversos podem ser os procedimentos de divulgação dos resultados obtidos em pesquisa, de modo a torná-los disponíveis à sociedade. Tais procedimentos incluem, desde a criação de jornais e folhetos de divulgação, participação em escolas, produção de filmes e instrumentos educativos (réguas, chaveiros comemorativos, feitos com materiais reciclados), realização de eventos abertos ao público, até a preocupação com linguagem e forma de disposição dos resultados, durante a escrita da tese ou dissertação, de maneira a torná-la mais acessível ao público não especializado.



* local de triagem dos RS vindos da coleta regular. As condições de trabalho são bastante insalubres e o rendimento da triagem é muito pequeno (em torno de 5% de todos os resíduos recicláveis);

** local de triagem dos RS vindos da coleta seletiva. O resíduo, sendo pouco contaminável pode ser melhor aproveitado para a reciclagem. As condições de trabalho são favorecidas pelo menor nível de contaminação dos resíduos.

