

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO TERMO-MECÂNICA DE
COMPÓSITOS DE PET RECICLADO COM FIBRA DE VIDRO”**

Autor: André Luis Ferrari de Moura Giraldi

Orientador : Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Dezembro 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	G441d
V	EX
TOMBO BC/	59052
PROC.	16-117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

CM00200928-3

Bibid: 317738

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G441d Giraldi, André Luis Ferrari de Moura
Desenvolvimento e caracterização termo-mecânica de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro / André Luis Ferrari de Moura Giraldi. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Lucia Helena Innocentini Mei e Julio Roberto Bartoli
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros. 2. Fibras de vidro. 3. Polímeros – Propriedades térmicas. 4. Polímeros – propriedades mecânicas. 5. Reciclagem. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Bartoli, Julio Roberto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida André Luis Ferrari de Moura Giraldi e aprovada em 10 de dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof(a) Dr(a) - Lucia Helena Innocentini Mei – FEQ - UNICAMP



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani – FEQ – UNICAMP



Prof(a) Dr(a) Sati Manrich – DEMa – UFSCar

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profª. Drª. Lucia Helena Innocentini Mei

À Sr(a)
Maria Odette, minha mãe
Mulher dedica, cujo entusiasmo
Pelo saber e pela vida nos serve de
Exemplo,

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho se deve à contribuição, ajuda e apoio de várias pessoas e instituições, sem os quais, dificilmente teria chegado ao fim. Agradeço:

À Prof(a) Dr(a) Lúcia Helena Innocentini Mei, pela paciente orientação e ajuda recebida em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof Dr. Julio Roberto Bártoli, pelas valiosas discussões que tanto enriqueceram o trabalho.

Aos doutorandos Gustavo Almeida e Maria Clara Cruz, pela ajuda prestada nos laboratórios.

Ao Rodolfo e Adriano, técnicos do Laboratório de Polímeros, pela ajuda e comentários durante todo este trabalho.

À Prof(a) Dr(a) Sati Manrich – DEMa/UFSCar e doutoranda Amélia Santos pela análises de viscosidade intrínseca.

Ao Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani pela ajuda no planejamento estatístico.

Ao técnico José Luis, laboratório de Engenharia de Materiais – FEM / UNICAMP pela ajuda nos ensaios de tração e também ao Emilcio Cardoso pelo teste de calcinação das amostras, no laboratório Termomecânico da FEM / UNICAMP.

A secretária do Departamento de Tecnologia de Polímeros Maria Teresa B. Casamassa e ao técnico, Sr. Disney Ricardo Thomazelli.

As empresas Owens Corning na pessoas do Sr. Rogério Lucci e Recipet (M&G) – Sr. Clóvis Molessani pelas amostras cedidas.

A empresa Plástico Novacor – Srs. Osmar Didone, Eder Crochetto e Eng. Moacir pelo espaço cedido em seus laboratórios para confecção de amostras.

A empresa GE Plastics – em especial ao Ricardo Marin e Gustavo Citrangulo.

A Cromex – Brancolor, na pessoa da Prof(a) Dr(a) Ana Rita Morales, pelos ensaios de HDT.

Ao Diego Saboya, bolsista de Iniciação Científica, pela enorme ajuda.

Aos professores e colegas do Departamento de Tecnologia de Polímeros – UNICAMP, pelo apoio e incentivo.

À Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, pela oportunidade a mim concedida.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Aos que não constam aqui e que certamente colaboraram.

A todos a minha profunda gratidão e reconhecimento.

RESUMO

Uma aplicação importante do poli (tereftalato de etileno) – PET – pós consumo a ser considerada, e ainda pouco explorada, diz respeito ao seu reaproveitamento em outros setores diferentes, tais como o de compósitos de fibra de vidro com matriz polimérica, para aplicações diversas na área de engenharia. Desde modo, se fez necessário um estudo sistemático de compósitos de PET reciclado, reforçado com fibra de vidro, no sentido de explorar as melhores condições de processamento e aditivação destes materiais, a fim de se obter materiais com bom desempenho termo-mecânico. Neste trabalho, foi focado o desenvolvimento e a caracterização termo-mecânica de compostos de PET reciclado (padrão) e de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro picada, processados em diferentes condições de extrusão e na presença de antioxidante. A fração em peso de fibra de vidro utilizada no compósito foi de 30% e do antioxidante (0,5%), sendo o mesmo processado em um extrusora dupla rosca. Para tanto, foram usadas diversas técnicas de análise bem conhecidas, e indispensáveis, tais como: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Temperatura de Deflexão Térmica, medidas de viscosidade intrínseca (VI) e de índice de fluidez (MFI) da resina PET reciclada, antes e após etapas de processamentos; e ensaios de tração dos compósitos a base de PET. Um planejamento experimental das condições de processamento por extrusão (velocidade da rosca e torque) foi feito para se obter as melhores propriedades termo-mecânicas versus condições de processamento. Uma alta redução na relação de aspecto da fibra de vidro foi encontrada nos compósitos de PET reciclado depois da extrusão. A propriedade mecânica (Módulo de Young) dos compósitos de PET reciclado aumentou depois da adição da fibra de vidro no PET reciclado.

Palavras Chaves: poli (tereftalato de etileno), fibra de vidro, compósito, processamento, propriedades termo-mecânicas, antioxidante.

ABSTRACT

An important application of post-consumer poly(ethylene terephthalate) – PET – to be considered, and still not well explored, is its re-use in other different sectors, such as the obtaintion of PET composites reinforced with fibre glass, for several applications in the engineering area. In this way, it is necessary a systematic study of several recycled PET composites reinforced with fibre glass to explore the best processing conditions and additivation to get materials with good performance. In this work, it was focused the development and thermo-mechanical characterization of recycled PET composites reinforced with fibre glass and processed at different extrusion conditions. The glass fibre and antioxidant weight fractions in composite were 30 wt % and 0,5 wt %, respectively. Several techniques of analysis well known of these composites were used such as: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Termogravimetric analysis (TGA), Deflection Temperature, Measurements of intrinsic viscosity (VI) and melt flow index of recycled resin PET before and after the processing in a twin screw extruder and tensile versus strain evaluation. A Factorial Experimental Design of the processing conditions during extrusion (screw speed and torque) was done to get the best thermo-mechanical properties versus processing conditions. A very high reduction in the aspect ratio of the fibre glass was found in the recycled PET composites after the extrusion. Mechanical properties as Young's Modulus increased after the addition of fibre glass in recycled PET matrix.

Key words: Palavras Chaves: poly(ethylene terephthalate), fibre glass, composites, processing, thermo-mechanical properties, antioxidant.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVO	2
CAPÍTULO 2	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Introdução	3
2.2 - Reciclagem de plásticos	4
2.2.1 – Cenário Brasileiro e Mundial	5
2.2.2 – Tipos de recuperação de materiais plásticos.....	8
2.2.3 - Legislação.....	10
2.3 - Poli (tereftalato de etileno) – PET e a sua reciclagem	11
2.3.1 – Apresentação	11
2.3.2 – Estrutura do PET	12
2.3.3 – Morfologia.....	14
2.3.4 - Polimerização	15
2.4 – Compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de vidro	18
2.4.1 – Introdução	18
2.4.2 – Fibras de vidro (FV)	22
2.4.3 – Matrizes poliméricas	24
2.4.4 – Compósitos de matriz polimérica a base de PET reciclado.....	24
2.4.5 – Compósitos de matriz polimérica a base de PET	25
2.4.6 – Outros compósitos de matriz polimérica reforçados com FV	25
2.5 – Processamento por extrusão	27
2.5.1 – Introdução Histórica	27
2.5.1 – Princípios Gerais de uma Extrusora de Rosca Simples.....	28
2.5.1 – Princípios de Extrusoras de Dupla-Rosca	29
CAPÍTULO 3	31
Materiais e Métodos	31
3.1 – Materiais e Experimentos	31
3.2 – Processamento por extrusão	31
3.3 – Viscosidade Intrínseca.....	33
3.4 - Índice de fluidez.....	33
3.4 – Análise termogravimétrica (TGA).....	35
3.5 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
3.6 – Distribuição de comprimento e comprimentos médio das fibras de vidro	36
3.8 – Ensaio físicos-mecânicos	37
3.8.1 – Ensaio de resistência à tração.....	37
3.10 – Determinação da temperatura de distorção térmica (HDT).....	38
3.11 - Tratamento estatístico - significância estatística ou nível de confiabilidade p	38
CAPÍTULO 4	40
Resultados e Discussões	40
4.1 – Condições de Processamento.....	40
4.2 – Secagem do PET reciclado	40
4.3 – Viscosidade Intrínseca.....	41
4.4 - Índice de Fluidez	42

4.5 - Análises Térmicas	44
4.5.1 – Teor de umidade obtido por TGA.	44
4.5.2 – Análises por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).	46
4.6 – Distribuição de comprimentos e comprimento médios das fibras de vidro.	49
4.7 – Ensaio físico-mecânico.....	54
4.7.1 - Caracterização físico-mecânica.....	54
4.7.2 – Ensaio de tração	54
4.7.3 -Temperatura de distorção térmica (HDT).....	55
4.8 – Tratamento estatístico.....	56
4.8.1 -Resposta de Módulo de Young (E):.....	56
4.8.2 - Resposta do índice de fluidez:.....	59
4.8.3 - Resposta de HDT (Temperatura de distorção térmica) :.....	62
CAPÍTULO 5	65
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
5.1- Conclusões	65
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE 1	72
Termogramas de TGA – Compósitos de PET + fibra de vidro.....	72
APÊNDICE 2	72
Termogramas de DSC – 1º aquecimento – Compósitos de PET + fibra de vidro.....	73
APÊNDICE 3	74
Termogramas de DSC – Resfriamento – Compósitos de PET + fibra de vidro.....	74
APÊNDICE 4	75
Termogramas de DSC – 2º aquecimento – Compósitos de PET + fibra de vidro.....	75

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As discussões sobre questões ambientais, inseridas no amplo conceito “Desenvolvimento Sustentável”, ganham intensidade neste início de século, refletindo uma tendência irreversível para a próxima década. Diversos setores da sociedade passam a contribuir multidisciplinarmente com propostas que tendem a se fundir, fazendo emergir novas posturas que envolvem vários segmentos agrupados, ao invés de iniciativas pulverizadas e perecíveis do passado (PASCUET,1996).

A reciclagem é mola propulsora deste processo, pois o conceito abrange diversos aspectos técnicos, econômicos e sociais da relação Homem x Meio Ambiente. Entender a importância da reciclagem é o primeiro passo, mas saber praticá-la é o desafio maior. Ao contrário do que muitos imaginam, a relação custo/benefício de um projeto de reciclagem bem gerenciado pode apresentar resultados positivos surpreendentes.

Com o fortalecimento da questão ambientalista e de estudos sobre a escassez de materiais, o lixo vem ganhando destaque cada vez maior. Neste contexto, já é possível identificar algumas iniciativas pró-ativas do setor de alimentos no Brasil. No caso específico de supermercados, parcerias com empresas e comunidades têm apresentado resultados surpreendentes. O exemplo de uma cadeia de supermercados que implantou máquinas para recebimento (coleta seletiva) e prensagem de embalagens PET e latinhas de alumínio tem superado todas as expectativas em termos de resultados quantitativos e qualitativos (SOLARI ,1995).

Neste sentido, a reciclagem de resíduos urbanos (reutilização dos materiais que compõem um produto para a confecção de um novo) tem tido cada vez mais adeptos, embora poucas melhorias concretas sejam notadas. Especificamente para os polímeros termoplásticos, encarados muitas vezes como vilões na natureza pela alta produção, biodegradabilidade baixíssima, relativamente pouco tempo de uso (setor de embalagens), boas resistências química e biológica de muitos polímeros descartáveis, aliados à possibilidade de um novo processamento destes materiais, a reciclagem tem sido uma alternativa bastante atraente. Além de gerar empregos, colabora para diminuir o volume em

aterros sanitários ao redor das grandes cidades cujas, áreas disponíveis para o depósito de lixo estão se tornando mais raras (PLASTIVIDA,1999).

Uma aplicação importante do PET reciclado a ser considerada, e ainda pouco divulgada, diz respeito ao seu reaproveitamento em outros setores diferentes, tais como o de compósitos de fibra de vidro com matriz polimérica, para aplicações diversas na área de engenharia. O PET reciclado torna-se interessante pelo seu custo menor do que a resina virgem, até 50% menos dependendo do produtor e da qualidade.

Deste modo, neste trabalho foi estudada a melhor condição de processamento do PET reciclado pós consumo, com fibra de vidro picada (processada a diferentes condições de extrusão), e a caracterização termo-mecânica das amostras obtidas. Espera-se contribuir para o desenvolvimento sustentável, retirando do ambiente um material pós consumo e desenvolvendo um material reforçado para diversas aplicações, principalmente na área de engenharia.

OBJETIVO

Caracterização termo-mecânica de compostos de PET reciclado e reciclado com fibra de vidro picada, após o processamento por extrusão (extrusora de dupla rosca) e da moldagem por injeção dos corpos de prova. Investigação do efeito das variáveis de processo por extrusão (velocidade e torque da rosca) no comportamento termo-mecânico dos compósitos obtidos. Deste modo, este trabalho visa contribuir com estudos importantes sobre a influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas destes compósitos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Introdução

Os polímeros termoplásticos são empregados hoje não somente como embalagens de bens de consumo supérfluos, mas também de alimentos e remédios, e na fabricação de produtos medicinais e cirúrgicos. Além das condições adicionais de higiene, segurança e conforto, eles se adaptaram com relativa facilidade à algumas das novas necessidades do homem, impulsionadas pela micro-eletrônica e informática (FURTADO,1995).

As vantagens da utilização do plástico decorrem principalmente da leveza e da baixa temperatura de processamento, como por exemplo (PLASTIVIDA,1999):

- a aplicação do plástico em embalagens diminui de 30% para 1,5% o índice de perda de alimentos;
- uso cada vez maior de plásticos diminuem a poluição do ar porque são mais leves e exigem em média 39% menos combustíveis que outros tipos de materiais em seu transporte;
- na indústria têxtil, as fibras sintéticas usadas na fabricação de peças de vestuário aumentam a durabilidade das roupas, freando o consumo e diminuindo o sacrifício dos animais.
- os plásticos aumentam a produtividade na agricultura na medida em que são fundamentais para a confecção de estufas e sistemas de irrigação, métodos que reduzem o uso de agrotóxicos;
- diminui o corte de árvores quando da utilização de plásticos de propriedades semelhantes às da madeira;
- é necessário aproximadamente o dobro de energia para fabricar objetos similares aos feitos com plásticos a partir de outros materiais, o que acarretaria também uma duplicação nos custos de produção e transporte;
- tubulação plástica tem vida útil maior, além de aumentar a durabilidade dos equipamentos e facilitar o processo de instalação.

- todo plástico consumido no mundo advém de uma pequena quantidade de matéria-prima: 4% do petróleo refinado (UNIDO,1995).

Entretanto, devido ao aumento de produção e consumo destes materiais, nos mais diversos setores, a preocupação com o acúmulo de lixo plástico no ambiente ganhou importância e alternativas para resolver este problema. Uma delas trata da reciclagem dos plásticos, a qual é possível para muitos deles e trata-se de uma alternativa bastante interessante, a qual será devidamente abordada a seguir.

2.2 - Reciclagem de plásticos

A primeira notícia que se tem de preservação do meio ambiente veio da antiguidade quando os humanos decidiram enterrar seus mortos, seja por religiosidade ou não, mas principalmente para evitar a fétida contaminação da atmosfera dos sítios onde viviam. A seguir, muitos povos passaram a queimar os restos mortais a fim de evitar a poluição do solo e dos mananciais, com possíveis contaminações com vírus ou bactérias responsáveis por epidemias. Veio então a preocupação em reutilizar restos de utensílios, armas e outros metálicos, para preservar um ganho de custo na produção de outros bens.

O século XX iniciou com o uso intenso de plásticos, principalmente os fenólicos e o poliestireno, que por não apresentarem problemas imediatos, como mau cheiro e poluição visual, não eram considerados anti-ecológicos.

Após a 2ª guerra mundial houve uma intensificação na criação e utilização de novos plásticos. Com o excedente mundial de produção de estireno devido a alta demanda de borracha sintética, houve um crescimento inesperado na produção de poliestireno, usado inicialmente em brinquedos e a seguir em aplicações mais técnicas. Isso motivou a reciclagem deste plástico, logo estendida aos demais termoplásticos através de processo de moagem e refusão (BONELLI,1993).

A idéia de poupar o ambiente, e ao mesmo tempo aproveitar resíduos, não é portanto um fato novo, porém ultimamente tem sido bastante motivada por fatores tais como (MANO,1985):

- recuperação econômica, ainda considerada não muito significativa;

- redução da poluição/contaminação ambiental e dos problemas de saúde pública e sociais decorrentes;
- criação de empregos ou aproveitamento de mão-de-obra (cooperativas de catadores de lixo, por exemplo) em adequadas condições de trabalho;
- maior competitividade e reprodutividade, em caso de empresas;
- necessidade de poupar e preservar recursos naturais;
- redução da carga poluente despejada no ambiente;
- aumento da vida útil dos locais de deposição de resíduos (aterro sanitário e aterro industrial);
- redução do custo de gerenciamento dos resíduos, com menores investimentos em instalações de tratamento e disposição final;
- possibilidade de participação da população no processo de separação, levando ao conhecimento dos problemas de educação ambiental e conscientização em relação à sua responsabilidade;

Com o objetivo de alcançar um desenvolvimento tecnológico compatível com a preservação dos ecossistemas terrestres – o denominado desenvolvimento sustentável – várias alternativas têm sido apresentadas, enfocando a teoria dos três R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar). Para alcançar o objetivo final, ou seja, maior desenvolvimento com o menor impacto ambiental possível, faz-se necessário encontrar equilíbrio entre os três vértices, que devem estar sempre interligados.

2.2.1 – Cenário Brasileiro e Mundial

No Brasil, estudos mostram que o plástico ocupa a terceira posição em quantidade de lixo, sendo que nos maiores centros urbanos, como Rio de Janeiro e São Paulo, ele representa 13% do total de lixo coletado. Vilhena e Hemais, relatam que o processo de coleta seletiva para reciclagem de plásticos em nosso país, não tem uma legislação definitiva e forte. Sugerem que nesta fase inicial é necessário investir na organização e otimização de um processo sistemático de coleta de resíduos recicláveis, de modo a reduzir os custos e incentivar as empresas públicas e privadas. Apesar do Brasil não ser um dos maiores consumidores de plástico do mundo, a reciclagem de plásticos, principalmente

provenientes de resíduos urbanos, vem ganhando um novo perfil empresarial movido por uma palpável perspectiva de lucro (VILHENA,1998).

Nos últimos anos, o consumo e o descarte de plásticos, principalmente nos países desenvolvidos, tem crescido significativamente e chamando a atenção de muitos pesquisadores e autoridades ligadas à preservação do ambiente. Isto se deve ao acúmulo causado pela maioria dos plásticos nos grandes aterros a céu aberto, causando um desequilíbrio ecológico bastante preocupante.

Durante o 3º Seminário e Exposição sobre Desafios Técnicos e Econômicos para a Reciclagem, realizado em outubro em Porto Alegre (2001), foi apresentado o sistema mais moderno de reciclagem de plástico, batizado de o RCC, abreviatura da empresa Recycling Resource Company, responsável pelo desenvolvimento da tecnologia nos EUA. Esta divulgação na novidade tecnológica despertou curiosidade, combinada com um certo clima de questionamento, pelo fato de o sistema ainda não poder ser empregado no Brasil, por força da legislação ambiental. É que por ser avançado, o RCC se destina à reutilização da resina PET 100% reciclada na confecção de garrafas para bebidas. No Brasil, o plástico reaproveitado só pode compor as camadas internas do recipiente numa proporção de 2%.

Lançado há seis anos, O RCC já é utilizado nos países de origem; ou seja: Suíça, Bélgica, Alemanha e Austrália. De acordo com Mauro Moraes, diretor ambiental da Coca Cola, o segredo deste processo está na última etapa em que um forno cilíndrico de 25 metros, o PET, entra em reação química com soda cáustica em estado sólido depois das diversas e sucessivas operações de descontaminação, em altas temperaturas, o que permite sua esterilização e purificação por completa. A Figura 2.1 abaixo mostra o índice de reciclagem de polímeros em alguns países da Europa.

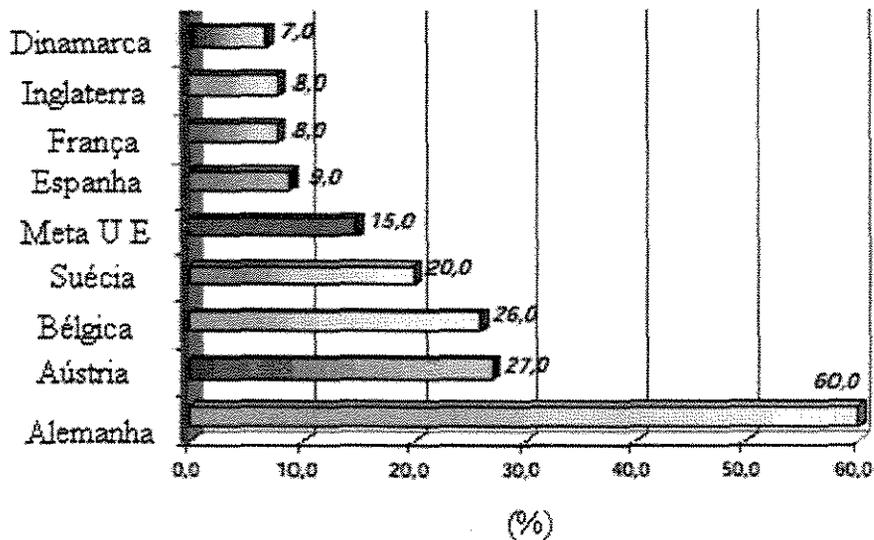


Figura 2.1 – Índice de reciclagem de embalagens pós consumo em países da União Européia (U E). Fonte: Plastivida

Segundo comenta a revista *Plástico Moderno* (2002), a reciclagem de plásticos no Brasil é um retrato das diferenças regionais do território nacional em dimensões continentais, capaz de reunir em seu solo alguns dos mais desenvolvidos parques industriais do planeta junto com povoados vivendo na pré-história. No Rio Grande do Sul a reciclagem chega a 30% e mais de 20% em São Paulo, entretanto não ultrapassa 8% na Bahia, sendo praticamente desconhecida na Amazônia.

A Associação de Fabricantes de Plásticos na Europa - AMPE, avaliou durante 20 anos o ciclo de vida dos plásticos, desde o consumo até a recuperação e a reciclagem do material em seu uso final. Este estudo revelou que a reciclagem, e outros métodos de recuperação de plásticos cresceram mais do que a demanda por plásticos, o que fez reduzir o total de lixo plástico descartado. A demanda por plásticos na Europa Ocidental cresceu em torno de 3%, o equivalente a quase 40 milhões de toneladas; enquanto que a reciclagem mecânica, a reciclagem de combustível e a recuperação de energia resultaram num crescimento de 11% em comparação aos anos anteriores. A análise do consumo e recuperação de plásticos na Europa também indica que, apesar do aumento na demanda de plásticos, o lixo total dos materiais pós-uso permaneceu abaixo de 1% do lixo total, ou seja, em 19,5 milhões de toneladas.

A recuperação e a reciclagem permitiram que a Europa alcançasse um índice de 36% , diminuindo o total de plásticos perdidos em aterros, fator mais importante para reduzir os impactos do lixo no meio ambiente (PLASTIVIDA,2002).

2.2.2 – Tipos de recuperação de materiais plásticos

As expressões recuperação e reciclagem geralmente são usadas como sinônimos, embora seja interessante diferenciá-las. Reciclar significa reaver, de modo econômico, parte do valor intrínseco do material plástico descartado após sua fabricação e/ou consumo. Seria a coleta do material plástico de resíduos (industriais ou domiciliares) seguida da preparação (limpeza e adequação do formato-prensagem, redução de tamanho, peletização, etc) para a posterior reciclagem. Por sua vez, reciclar compreende o reaproveitamento do plástico recuperado na confecção de artefatos, de peças, na obtenção de energia ou de novos polímeros (MANCINI, 1996)

A reciclagem de plástico é comumente dividida em quatro categorias: primária, a partir dos resíduos da fabricação; secundária ou pós-consumo; terciária que basicamente consiste em decompor ou despolimerizar o plástico; e a quaternária, onde o plástico é destruído pela queima (incineração) (EHRIG, 1992).

A reciclagem primária, aplicada para termoplásticos, geralmente é feita na própria indústria dos rejeitos, os quais podem estar na forma de aparas, rebarbas e peças defeituosas, por exemplo. Após a moagem, o material é recolocado no equipamento de transformação, juntamente (ou não, dependendo do produto final) com o material virgem. O próprio produto moído pode ser considerado um material recuperado, se for utilizado diretamente para a confecção de um novo produto. Para o PET, oriundo de garrafas de refrigerante, é pouco provável que seja misturado ao material virgem devido à diferença de formatos e densidades dos “pellets”(grânulos de polímero virgem) e dos flocos (grânulos de polímero moído) (BONELLI,1993). Assim, existem processos mecanizados e contínuos de recuperação primária de rejeitos, e posterior reciclagem (UNIDO,1995). Porém, a reciclagem primária tem seus pontos negativos, que são: degradação progressiva do material, devido à repetição do processo; possibilidade de que o plástico recolhido contenha

quantidades significativas de contaminantes da indústria; e dificuldade de manipulação de resíduos plásticos de baixa densidade aparente, como espumas e filmes (BONELLI,1993).

Na reciclagem secundária, comumente chamada de reciclagem mecânica, os produtos plásticos, descartados pelo consumidor após o uso, são preparados para a transformação em produtos finais que, invariavelmente, são peças de qualidade inferior e aplicação menos nobre que aquelas das peças originais. Isso se deve à contaminação do material pós-consumo e perda de suas propriedades (EHRIG, 1992). Dessa maneira, aumenta o número de transformadores que tem limitado as quantidades de plásticos recuperados que são misturados à resina virgem, para obter um produto de propriedades finais bem próximas às da resina virgem (WOLPER,1994).

Para aumentar a qualidade do produto recuperado, tem surgido uma criteriosa separação dos diferentes tipos de plásticos antes da sua moagem. Técnicas baseadas no visual do plástico e na experiência do separador tem dado lugar à separação de grandes quantidades por densidade (em água ou líquido de densidade diferente), por mecanismo específico, a partir do moído ou não e também por separação automática (MANCINI, 1996).

A reciclagem terciária, também chamada de reciclagem química, se baseia na quebra química do polímero, submetendo-se o mesmo a reagentes e/ou condições de reação que possibilitem sua degradação. Esse procedimento visa transformar o polímero em produto de menor peso molecular, que após nova polimerização fornece novos polímeros considerados de primeira qualidade. No caso de termoplásticos gerados por polimerização em etapas (como PET, poliuretanos e poliamidas), a recuperação terciária se dá por decomposição química (solvólise). Para o caso de termoplásticos gerados por polimerização por adição (como os polímeros poliolefinicos, vinílicos e estirênicos), a recuperação é feita geralmente por decomposição térmica, na ausência de oxigênio, através de pirólise, obtendo-se hidrocarbonetos de menor peso molecular. Devido à baixa condutividade térmica dos polímeros, a recuperação terciária por pirólise torna-se cara, especialmente para termofixos (BONELLI,1993).

Finalmente, a reciclagem quaternária de plásticos diz respeito à incineração do polímero, geralmente associada a dispositivos que permitam o aproveitamento do calor gerado para a transformação em outros tipos de energia (reciclagem energética). É muito

utilizada em países desenvolvidos, como o Japão, Suécia e os Estados Unidos, para a geração de energia e para diminuir o espaço físico ocupado pelo lixo urbano (WOLPER,1994). Ganha força porém, o processo de hidrogenação dos plásticos em fase líquida, cujo rendimento energético é muito maior que a incineração. Ocorre a 450-490°C em alta pressão, o que provoca quebra de macromoléculas (craqueamento), com posterior agregação de hidrogênio, produzindo um óleo sintético que pode ser utilizado com sucesso em refinarias (ANUÁRIO,1996).

2.2.3 - Legislação

Enquanto a recuperação e a reciclagem dos materiais não se tornam tão comuns quanto o esperado pela sociedade, esforços vem sendo feitos para minimizar os efeitos poluentes dos resíduos.

O poder público tem feito pouco para facilitar a reciclagem de resíduos sólidos. À exceção do governo da Dinamarca, que chegou a proibir o uso de garrafas descartáveis para cerveja e refrigerantes, outros governos se limitaram a estabelecer protocolos de intenções sobre reciclagem (Austrália, Canadá, França, Turquia, Holanda e Alemanha) ou taxar as embalagens descartáveis (Bélgica e Finlândia). Alguns países transformaram o protocolo em lei, como o Japão, Coréia do Sul (referente ao poliestireno) e Luxemburgo. A Alemanha desde 1991 tem legislação que obriga os produtores de embalagens a recolher de volta todas as que forem recicláveis ou reaproveitáveis (NOVAES,1993).

No Brasil, a iniciativa privada tomou a frente na discussão ao criar o CEMPRE. A adoção de um sistema alemão de identificação de plásticos por números e/ou nomes (divididos em 7: 1 - PET, 2 -PEAD, 3 - PVC, 4 - PEBD, 5 - PP, 6 - PS, 7 - outros) veio a contribuir muito para a reciclagem. Ainda que a reciclagem de plásticos no país aumente cerca de 15% ao ano, desde o início da década de 90, os impostos continuam um grande empecilho para um desenvolvimento maior. Com relação ao ICMS incidente sobre a comercialização de sucatas de PET pós-consumo ou pós-industrial, tratar-se de imposto de competência estadual, o que leva cada qual a legislar de um modo. O Estado de São Paulo permite seu diferimento. (vide anexo). Quanto ao IPI, não existe uma classificação

específica, o que induz a considerar o floco como matéria-prima, que de fato o é para várias aplicações, e, como tal, taxado a 15% (SINO,2003).

2.3 - Poli (tereftalato de etileno) – PET e a sua reciclagem

2.3.1 – Apresentação

O PET foi conhecido por muitos anos como simplesmente “poliéster” e somente na forma de fibra. As primeiras amostras surgiram num pequeno laboratório inglês em 1941, tendo sua produção industrial realmente começada nos Estados Unidos e na Europa Ocidental a partir da Segunda Guerra Mundial (EHRIG, 1992). Existem vários tipos de poliéster, mas os mais usados são os que tem o grupo benzênico na cadeia principal, como o PET- poli (tereftalato de etileno),PBT - poli(tereftalato de butileno) e o PC (policarbonato) (RODRIGUES,1970). Nos anos 50, sua produção dedicou-se principalmente à indústria têxtil, alavancada pela Dupont e ICI. Na década seguinte, a Goodyear introduziu o novo termoplástico no auxílio da confecção de pneus. No final dos anos 60 e início dos 70, o PET começou a invadir a indústria de embalagens na forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas (CEMPRE,1995).

O PET é um poliéster termoplástico que vem ganhando mercado por ser um plástico resistente para a embalagem de diversos produtos como: refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, entre vários outros (SINO,2003).

A condensação de álcoois com ácidos multifuncionais é uma das maneiras mais simples, eficazes e baratas para se obter poliésteres e água como subproduto. As cadeias dos termoplásticos obtidos desta maneira são heterogêneas, cuja cadeia principal possui outros elementos químicos além de carbono e hidrogênio; no caso do PET tem-se o oxigênio. As cadeias também podem ser aromáticas, com a presença de grupos benzênicos intercalados, e com grupos ésteres que se apresentam periodicamente (R – CO – O – R') (BILLMEYER JR,1995). A sequência alifática e o oxigênio na cadeia principal podem significar flexibilidade à temperatura ambiente, porém o grupo benzênico fornece rigidez, além de razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos (ARAÚJO,1994).

O PET teve grande impulso de utilização após a descoberta de sua alta resistência mecânica, que pontualmente pode assemelhar-se com alguns metais. Suas temperaturas de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 75°C e de fusão cristalina (T_m) em torno de 265°C , garantem razoável manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, por volta de 160°C . O PET possui uma boa resistência química, embora possa sofrer hidrólise com a presença de água. Além disso, apresenta boa recuperação das deformações causadas pelo uso, o que é muito importante para aplicações na área de fibras. A sua excelente transparência no estado amorfo, aliada a sua propriedade de baixa permeabilidade a gases (principalmente O_2 e CO_2), são fatores que tornaram este plástico muito importante para o desenvolvimento da indústria de garrafas para refrigerantes no mundo todo (BILLMEYER JR,1995).

Todas as propriedades do PET o colocaram como um importante substituto de outros materiais como o vidro, o PVC, as latas de aço e o alumínio, tomando a forma de recipientes em setores diferentes da indústria de embalagens (garrafas de óleo, recipientes para cosméticos, para produtos de higiene pessoal e de limpeza) e farmacêutica (embalagens de remédios), entre outras (WOODS,1995).

2.3.2 – Estrutura do PET

O PET é um polímero sintetizado por polimerização em etapas, derivados do ácido tereftálico (TPA) ou do dimetil tereftalato (DMT) e do etilenoglicol (EG), gerando subprodutos como água e metanol. A reação do glicol e do ácido é mostrada na equação (2.1) e tem sido a mais usada atualmente, por ser mais produtiva (Yang,1996); a reação do DMT com etilenoglicol está esquematizada na equação 2.2 (EHRIG,1992).

2.3.3 – Morfologia

A facilidade de um polímero cristalizar está diretamente relacionada com a regularidade das suas cadeias e a distribuição de sua massa molecular. Nas regiões cristalinas, as moléculas são altamente organizadas e formam cristalitos, que se estendem por não mais que algumas centenas de angstroms (10^{-10} m) e são intercaladas por regiões amorfas (CARVALHO,1995). Quando a cristalização ocorre, segmentos das moléculas poliméricas se arranjam num estado de menor energia do que aquele correspondente à distribuição aleatória das cadeias da fase amorfa (SMITH,1974).

O PET é um polímero linear que pode existir tanto no estado semicristalino como no estado amorfo. Segundo a literatura, o máximo nível de cristalinidade que pode ser alcançado pelo PET é de 55%, porém cristalinidade alcançada pelas garrafas de refrigerante feitas de PET é normalmente em torno de 25%, sendo vendidas assim aos envasadores (EHRIG,1992). Para o PET, de conformação em zig zag, existem microconformações de três tipos; uma gauche (G, na região amorfa), e duas trans (Ta, na região amorfa e Tc, na região cristalina) (CARVALHO,1995).

Tais conformações são detectáveis por infravermelho, sendo as bandas mais usadas as relativas à 973 cm^{-1} e 898 cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico das unidades de etileno glicol nas conformações trans e gauche, respectivamente. A banda em 793 cm^{-1} , tem sido utilizada na normalização das absorvâncias em termos quali e quantitativos e, a partir daí se estuda a cristalinidade do polímero. Estudos de cristalinidade também podem ser feitos por DSC, densidade e raios-X, porém estas medidas não são consistentes umas com as outras quando aplicadas ao PET. Neste polímero, como em muitos outros, uma região completamente cristalina nunca é obtida e cada método de medida é afetado diferentemente pelo tamanho e a perfeição dos cristalitos (DÉSPOSITO,1976).

A taxa de cristalização do PET, relativamente alta, é de importância fundamental na medida em que a cristalização favorece o espalhamento de luz (diminuindo a transparência) e varia as condições de processabilidade. Entretanto, se o tamanho dos cristalitos é pequeno o suficiente para minimizar o espalhamento da luz, a transparência pode ser obtida a despeito de alguma cristalinidade do polímero (EHRIG,1992). A cinética de cristalização do PET é função de vários parâmetros como a história térmica anterior; a aditivação; a presença de agentes de nucleação; as condições de processamento

(temperatura, rotação da rosca, molde, etc.); orientação das cadeias (quanto maior, maior a velocidade de cristalização) e a umidade (JABARIN, 1989).

Fann et alli (1996) estudaram a cristalização do PET virgem e do reciclado e concluíram que este último tem uma taxa de cristalização maior. Após injeção de corpos de prova espessos, em molde frio, eles mediram a diferença de comportamento térmico, por DSC, de três regiões da amostra: da superfície, logo abaixo da mesma e do centro. Foram notadas que para o caso do PET reciclado, variações de até 200% na cristalinidade da superfície para o centro; enquanto quase nenhuma variação foi notada para o PET virgem. O comportamento foi diferente porque, segundo eles, a superfície sofreu um alto cisalhamento e um resfriamento brusco que foram minimizados em direção ao centro (RANDY, 1975).

2.3.4 - Polimerização

Para a produção do PET, os materiais básicos são o petróleo e gases naturais liquefeitos (etano, propano e butano). O para-xileno, derivado de óleo cru, é oxidado em TPA, que é então purificado ou esterificado em DMT. Etileno advindo tanto de óleo cru como de gases naturais liquefeitos é oxidado, em óxido de etileno, e então hidratado em etilenoglicol. O ácido tereftálico utilizado deve ser extremamente puro, pois pequenas quantidades dos isômeros meta ou para podem alterar drasticamente a configuração do polímero. Porém, tais ácidos são difíceis de purificar devido a sua baixa solubilidade e elevado ponto de fusão (BILLMEYER JR, 1995).

O mecanismo da etapa ocorre em dois passos. Inicialmente, forma-se um precursor de baixo peso molecular (Di- β hidróxi-etil-tereftalato), com excesso de glicol para assegurar a formação dos grupos terminais hidroxila. Estes são transesterificados acima de 270°C, de modo a formar uma resina de alto peso molecular. A eliminação do etilenoglicol é favorecida pelo vácuo que se aplica na autoclave, e o glicol recuperado é destilado e volta ao processo (RODRIGUES, 1970).

Catalisadores comuns na polimerização do PET são metais, óxidos metálicos ou sais (MANO, 1985). Tem-se uma idéia da massa molecular do produto formado neste estágio por medições de sua viscosidade intrínseca, que alcança 0,58 a 0,67 dl/g, em um

viscosímetro adequado. Nesta faixa, o PET é usado para a fabricação de fibras tipo Dracon e, mais recentemente, para chapas orientados reforçados com fibra de vidro. O vácuo é desfeito com a adição de nitrogênio na autoclave, o qual também interrompe a reação e evita fenômenos de oxidação (BILLMEYER JR, 1995 & EHRIG, 1992).

A massa fundida, por efeito de uma suave pressão exercida pela rosca, é obrigada a passar através de uma matriz em forma de “spaghetti”, que é resfriada em uma banheira com água. Os fios são puxados até uma picotadora formando grãos amorfos, brilhantes e transparentes (CHIVACCI, 1994). Em seguida, estes grãos passam por um processo de cristalização, onde é feito um tratamento térmico (annealing) entre 130 – 160°C, por um tempo variável (10 minutos a 1 hora). Nesta etapa o peso molecular é baixo para o uso na indústria de embalagens (garrafas), cuja viscosidade intrínseca requerida deve ser maior que 0,75 dl/g. Este peso molecular alto é conseguido submetendo a resina reativa, no estado sólido, a uma nova polimerização conhecida como pós-polimerização no estado sólido. Os grânulos cristalizados (opacos) são carregados até um reator cilíndrico em cujo interior são submetidos a aquecimento acima de 200°C a vácuo ou com gás inerte (nitrogênio). Dessa maneira, inicia-se nova polimerização que faz aumentar o peso molecular e a viscosidade intrínseca, para níveis de 0,76 – 0,82 dl/g. O tempo necessário para tal reação é proporcional ao peso molecular desejado, que varia dependendo do uso final do produto. Nesta nova polimerização, parte do acetaldeído formado na primeira polimerização é eliminado, dependendo da quantidade presente. Vale ressaltar que o acetaldeído é um líquido aromático, que se torna gás acima de 21°C e pode alterar o sabor das bebidas. (EHRIG, 1992).

2.3.5 - Cenário Brasileiro e Mundial

Nas cidades brasileiras, o PET representa a segunda categoria de materiais plásticos mais descartados. Isso se deve ao aumento do uso de garrafas plásticas feitas de PET (DIAS, 1998).

A reciclagem de PET vem crescendo rapidamente no mundo todo. Nos Estados Unidos cerca de 30% de garrafas de PET eram recicladas em 1990 (LA MANTIA, 1990). A reciclagem de PET representa um dos mais sucedidos exemplos de reciclagem de polímeros. Em 1998, 104 ktons de PET foram reciclados na Europa comparado a 36 ktons

em 1995 e apenas 23 ktons em 1993. A maior força responsável para o crescimento da reciclagem de PET pós-consumo é o seu uso comum, em particular, na indústria de bebidas, o que fez do PET o maior alvo de reciclagem de plásticos (TORRES,2000).

No Brasil(ABEPET,2003 & GARCIA,2001), a demanda para embalagens e a reciclagem de PET vem crescendo muito nos últimos anos. Em 1994, foram produzidos apenas 80 ktons de PET para embalagens e apenas reciclados 13 ktons de PET pós-consumo o que equivale a 18,8% do produzido. Já em 1999, esses valores aumentaram para 244,8 ktons produzidos e 50 ktons reciclados, mostrando que apenas 20,42% foram reciclados. Em 2001, esses valores cresceram ainda mais, cerca de 270 ktons de PET foram produzidos e 89 ktons foram reciclados, o que mostra que 32,8% do PET produzido é reciclado. Do total de PET reciclado, estima-se que 90% correspondem a garrafas pós-consumo, ou seja, cerca de 45 ktons. A Figura 2.2 mostra os índices de reciclagem de PET

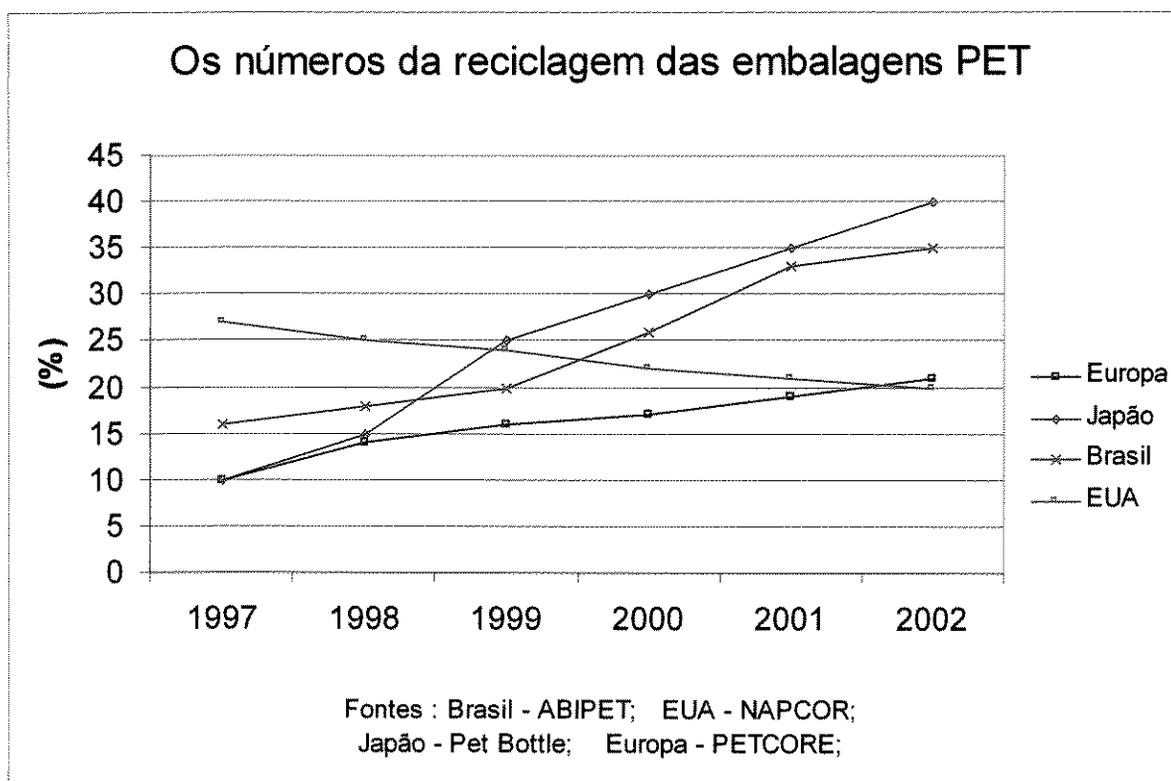


Figura 2.2 - Índices de reciclagem de PET em alguns países

2.4 – Compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de vidro

2.4.1 – Introdução

A partir da década de 60, houve um aumento na procura de materiais mais fortes e mais rígidos, porém mais leves. Isto ocorreu devido aos grandes avanços nos campos aeroespacial, energético, aeronáutico, construção civil, automobilístico, dentre outros, fazendo ressurgir um velho conceito de combinação de diferentes materiais para se obter compósitos que satisfizessem os requerimentos dos usuários. Tais sistemas resultavam, então, em materiais com características que não eram obtidas pelos seus constituintes individuais. Os materiais compósitos são materiais multifásicos, consistindo de um material matriz que encapsula discretos elementos de um ou mais materiais diferentes que formam a fase dispersa. Estes elementos podem ser partículas, fibras, conjuntos de fibras, lâminas ou, no caso de espumas, vazios preenchidos com gases ou líquidos. Como um exemplo, podem-se citar as fibras de vidro dispersas e encapsuladas em materiais poliméricos (HAGE Jr,1989).

As propriedades mecânicas dos compósitos baseados em fibras dependem do efeito combinado da quantidade de material fibroso de reforço e de sua disposição no composto acabado. Já as propriedades química, elétrica e térmica são influenciadas principalmente pela resina empregada. Por outro lado, o processo de fabricação adequado depende dos requisitos de materiais, projeto e produção, que afetam também o custo do produto.

Quatro princípios regem a obtenção de um material compósito com bom desempenho (SOUSA,2003):

1) Arranjo e teor de fibras

A resistência mecânica do produto se relaciona diretamente com a quantidade de material fibroso empregado, além do arranjo que esse material assume no produto obtido. O material fibroso pode ser distribuído em forma unidirecional, bidirecional ou aleatória.

Com a disposição unidirecional se obtém a máxima resistência e o maior módulo elástico na direção das fibras, mas à custa de propriedades bem mais deficientes no sentido transversal. No arranjo bidimensional se obtém considerável resistência em duas direções,

porém menor do que no arranjo unidirecional. Por sua vez, no arranjo aleatório não se destacam direções de maior resistência.

A resistência dos produtos pode ser influenciada pela combinação dos arranjos mencionados. Com um arranjo axial é possível concentrar mais material fibroso (até 90%) em um dado volume. Com um arranjo bidirecional obtém-se concentrações menores (até 75%), e com arranjo aleatório essa concentração não excede os 50%. Essas concentrações se refletem na resistência do produto.

As várias disposições dos materiais fibrosos nos compósitos visam à obtenção de melhores propriedades. Assim, as malhas e os fios permitem aumentar a resistência na direção em que são dispostos; tecidos fornecem essencialmente um reforço bidirecional, enquanto que as mantas e as fibras picadas respondem pelo reforço aleatório, desde que o processo utilizado não resulte em orientação preferencial. Mantas de superfície melhoram a aparência superficial dos produtos, sem afetar substancialmente a resistência mecânica.

2) Resistência à corrosão e ao calor

A resistência à corrosão e ao calor dependem primordialmente das resinas utilizadas, especialmente se usadas em conjunto com cargas de enchimento ou pigmentação, e com sistemas de catalisadores. A resina também mantém as fibras afastadas, prevenindo a abrasão.

Na moldagem com fibra de vidro utilizam-se em geral resinas poliéster, em virtude de seu menor preço. Contudo, eventualmente também se empregam resinas epoxídicas, fenólicas, melamínicas e acrílicas, ou combinações destas. Também outros plásticos (como o náilon, o poliestireno de alto impacto e o policarbonato) são reforçados com fibra de vidro.

3) Processo de moldagem

Os processos utilizados na moldagem de plásticos reforçados dependem do arranjo e disposição das fibras e da resina utilizada.

4) Custo e desempenho

O custo e o desempenho satisfatório de um bom projeto resultam da escolha adequada dos materiais, e do processo de moldagem. O projeto deve considerar as potencialidades dos materiais e as possibilidades do processo.

Na Figura 2.3, observa-se a relação entre a resistência de compósitos com o teor e a dispersão do material de reforço (fibras).

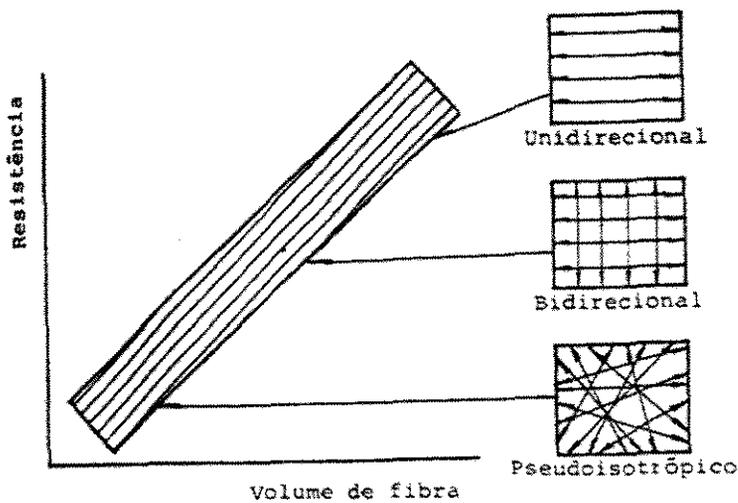


Figura 2.3 – Ilustração da resistência de um produto genérico com fibra de vidro (SOUSA,2003).

Há muitas definições do que seja um material compósito. Uma definição mais específica, dada por Hage Jr (1989), considera que : "Um material compósito é constituído de um sistema resultante da mistura, ou combinação de dois ou mais macroconstituintes, diferindo em forma e/ou composição química, e que sejam essencialmente insolúveis entre si". A origem da conjugação de materiais, em sua maior parte, teve como aplicação aspectos estruturais. Assim, a resistência mecânica tornou-se um dos principais requisitos para a utilização de materiais conjugados ou compósitos. Para aplicações estruturais, as propriedades mecânicas que mais de destacam são: resistência ao escoamento e resistência na ruptura sob tração, flexão, compressão e cisalhamento; rigidez ou módulo de elasticidade em flexão; e ductilidade sob impacto (HULL,1996).

Os dados da Figura 2.4 indicam que os compósitos fibrosos são altamente anisotrópicos, podendo apresentar propriedades muito diferentes conforme a direção de sollicitação. Esta característica pode ser positiva para se potencializar os efeitos da fibra, mas apenas quando o produto possui uma exclusiva direção de sollicitação. Caso contrário haverá uma direção onde o produto poderá sofrer uma fratura prematura (FOLKES,1992).

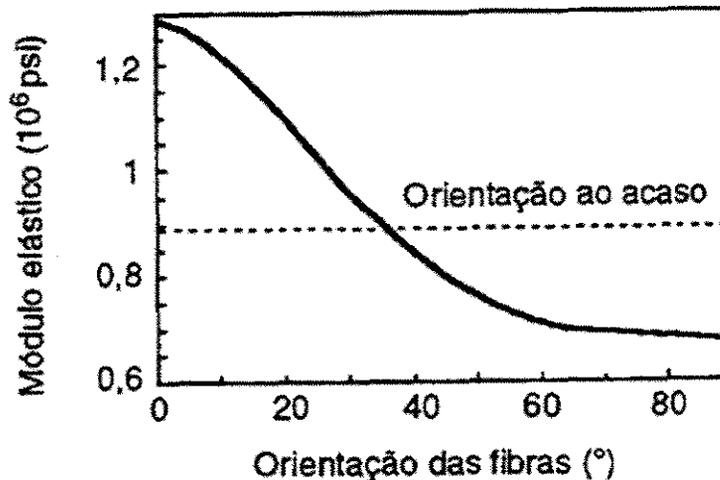


Figura 2.4 – Efeito da orientação das fibras em compósitos poli(tereftalato de butileno) PBT / Fibra de vidro (FOLKES,1992).

Compósitos reforçados com fibras são mais utilizados do que outros tipos de compósitos, pois a maioria dos materiais são mais fortes e mais rígidos na forma fibrosa. Isto resulta em reforço principalmente na direção de orientação das fibras, se houver orientação preferencial. Resinas reforçadas com fibras de vidro são usadas desde a década de 20. O uso de fibras para se obter materiais de alta performance em engenharia é baseado em duas características importantes das mesmas ((HULL,1996):

- Uma maior razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro), que permite que uma fração muito grande de carga aplicada seja transferida, via matriz, para a fibra.
- Pequeno diâmetro em relação ao seu tamanho de grão ou outra unidade micro estrutural. Isto permite que uma maior fração de resistência teórica seja alcançada; como um resultado direto do efeito de tamanho, quanto menor for este, menor será a probabilidade de se ter imperfeições no material.

A Figura 2.5 mostra que com o aumento do comprimento da fibra, aumenta-se a eficiência do reforço, tendendo assintoticamente ao valor previsto pela regra da mistura ao se atingir comprimentos elevados (FOLKES,1992)

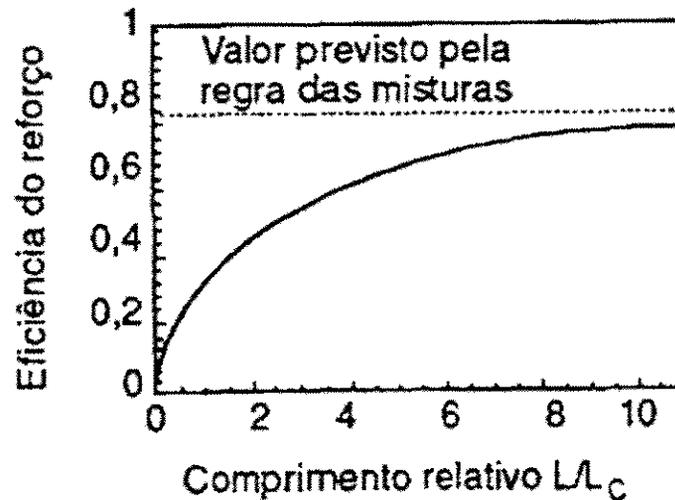


Figura 2.5 – Dependência da eficiência do reforço com comprimento das fibras orientadas no sentido da força aplicada (FOLKES,1992).

L – comprimento original da fibra de vidro
 L_c - comprimento crítico da fibra de vidro

2.4.2 – Fibras de vidro (FV)

As fibras de vidro ocupam posição de grande importância entre os materiais de reforço usados na indústria dos plásticos. Comercializadas para esta finalidade desde a década de 40, as fibras de vidro têm permitido o uso crescente dos plásticos em aplicações antes reservadas exclusivamente aos metais e suas ligas. As principais características das fibras de vidro, que as tornam tão atraentes para o reforço de plásticos, são :

- Baixo coeficiente de dilatação térmica;
- Altas propriedades mecânicas;
- Retenção de propriedades mecânicas em altas temperaturas;
- Facilidade de processamento;
- Baixo custo.

O desempenho dos plásticos reforçados com FV é muito superior ao dos não reforçados. É particularmente significativo o aumento nas propriedades mecânicas, principalmente em altas temperaturas. Também importantes são o aumento da resistência ao impacto, observável na maioria dos casos, e a redução do coeficiente de dilatação

térmica resultantes da incorporação das fibras de vidro. Os plásticos reforçados retêm todas as vantagens características dos plásticos, como resistência à corrosão, baixo custo de processamento, liberdade de projeto e outras. A estas vantagens são somadas as aplicações que requerem altas propriedades mecânicas, resistência a altas temperaturas, rigidez, estabilidade dimensional, dentre outros requisitos. As fibras de vidro expandem o campo de aplicação dos plásticos, tornando possível seu emprego em concorrência direta com os metais (MALLICK, 1998).

As fibras de vidro usadas para reforço de plásticos são obtidas pela fusão de óxidos metálicos, os quais são analisados, moídos, dosados, misturados e levados aos fornos de fusão para posterior transformação em fibras. A natureza e a proporção dos óxidos metálicos define o tipo de vidro, dando origem a uma variedade de fibras com diferentes composições químicas. Dependendo da presença e da concentração dos componentes da fibra de vidro, pode-se fabricar fibras com maior ou menor resistência mecânica. Estas fibras são constituídas basicamente por sílica (aproximadamente 50-60% em SiO_2) e contêm muitos outros óxidos tais como óxidos de cálcio, boro, sódio, alumínio e ferro. Entretanto, a quantidade de sílica e a presença de outros constituintes determinam diferentes valores para a sua resistência química, e, principalmente, mecânica. A Tabela 2.1 resume as propriedades mecânicas típicas para as fibras de vidro tipo E, normalmente utilizadas para reforçar matrizes poliméricas. Esta fibra é um bom isolante elétrico, além de ter boa resistência mecânica e um módulo de Young razoável. A fibra de vidro tipo C tem uma melhor resistência à corrosão química e a fibra tipo S tem uma maior quantidade de sílica, suporta maiores temperaturas e tem elevada resistência à tração.

Tabela 2.1: Propriedades típicas das fibras de vidro tipo E.

Densidade (g cm^{-3})	Resistência à tensão (MPa)	Módulo de tensão (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (K^{-1})
2,60	3400	73	5×10^{-6}

Ref: Dados fornecidos pela Owens Corning - Brasil.

2.4.3 – Matrizes poliméricas

A principal função da matriz polimérica é dispersar ou aglomerar a fase reforçante e, quando submetida a uma tensão mecânica, deve deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para a componente de reforço. As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas e elastoméricas. A fabricação de compósitos com resinas termoplásticas é mais fácil pois, durante o processo de incorporação, não é necessário um processo de cura. Para endurecer, basta passar do estado fundido ou amolecido para o estado sólido através do resfriamento. Além disso, as matrizes termoplásticas podem ser recicladas. Suas desvantagens incluem elevadas expansão e contração, isto é, baixa estabilidade dimensional.

A absorção de umidade do ambiente pode causar a expansão (intumescimento) do polímero e a redução na sua temperatura de transição vítrea (T_g). Na presença de fibras ligadas à matriz, os efeitos hidrotérmicos podem gerar tensões internas severas no compósito. O coeficiente de expansão térmica afeta diretamente a estrutura dos compósitos; uma discrepância muito acentuada entre os coeficientes dos seus componentes dificulta o fenômeno de adesão entre eles, pois a dilatação ou a contração diferencial favorece a separação das fases na região interfacial. Quanto mais fraca for a interação atômica ou molecular na estrutura do material, maior será o seu coeficiente de expansão térmica (CALLISTER,1998).

Os principais termoplásticos usados como matrizes poliméricas em compósitos com fibra de vidro são: poliamidas, policarbonato, poliacetal, polissulfonas, poli(sulfeto de fenileno), poli(óxido de fenileno), poli(éter de cetona), polipropileno.

2.4.4 – Compósitos de matriz polimérica a base de PET reciclado

Uma aplicação importante do poli (tereftalato de etileno) - PET reciclado a ser considerada, e ainda pouco divulgada, diz respeito ao seu reaproveitamento em outros setores diferentes, tais como o de compósitos de fibra de vidro com matriz polimérica de PET, para aplicações diversas na área de engenharia. Compósitos laminados de PET reciclado, com mantas de fibra de vidro, apresentaram uma resistência nos testes de fratura

interlaminar semelhante aos compósitos de sistemas relativamente resistentes, reforçado com fibra de carbono (CANTWELL,1999).

Dispositivos elétricos, como tomadas elétricas (*Voller*), estão sendo fabricados no Brasil utilizando PET reciclado reforçado com fibra de vidro, aumentando a temperatura de deflexão ao calor do material (HDT) e sua resistência à chama, propriedades determinantes para essa aplicação. O PET reciclado torna-se interessante pelo seu custo menor do que a resina virgem, até 50% menos dependendo do produtor e da qualidade. Todavia, estas informações são mantidas em sigilo pela indústria, o que torna necessário um estudo sistemático de compósitos de PET reciclado reforçado com fibra de vidro, para aplicação em diversos setores da engenharia.

2.4.5 – Compósitos de matriz polimérica a base de PET

Uma investigação das características mecânicas e térmicas do poli(tereftalato de etileno) reforçado com fibra de vidro foi realizado por Velasco (2002), focando a influência de três variáveis envolvidas no processo de injeção: temperatura do molde, tempo de pressão do molde e tempo de fechamento do mesmo. A temperatura do molde foi um papel decisivo no controle do desenvolvimento da cristalinidade na matriz de PET, o qual esta diretamente relacionada com os valores de alongação por ruptura e tensão de quebra. O tempo de pressão do molde atuou melhorando a compactação e um alto tempo de fechamento do mesmo conduziu para valores altos de cristalinidade (VELASCO 2002).

2.4.6 – Outros compósitos de matriz polimérica reforçados com FV

As propriedades mecânicas de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro (FV) são fortemente influenciadas pelo tipo e grau de interações interfaciais alcançadas, dependendo da eficiência do agente de acoplagem silano e do compatibilizante interfacial polimérico usado no compósito. Os compósitos de PP com 30% de FV tratadas com aminosilano, foram preparados usando um tipo de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial para modificar as interações interfaciais fibra-polímero. As superiores propriedades de tração e impacto obtidas nestes compósitos podem ser atribuídas ao tipo de adesão fibra-polímero alcançada

por uma interface espessa e deformável, formada pela concentração de PP-g-MAH nesta região. As características dessa interface foram avaliadas por análise dinâmico-mecânica (DMTA) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (LOPES,2000).

Através da Figura 2.6, pode-se observar que a presença de carga reduz a tenacidade (área sob a curva tensão-deformação) de um polímero dúctil como o PP e aumenta o módulo elástico, mas o efeito na resistência à tração depende do tipo de carga presente (RABELLO,1998).

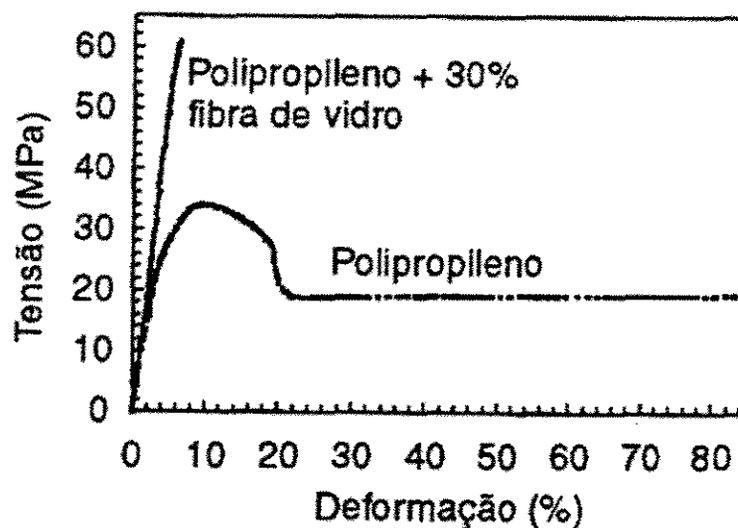


Figura 2.6 – Curva tensão-deformação do PP e PP contendo fibra de vidro

Seguindo a mesma linha de raciocínio, o grupo de pesquisa do Departamento de Tecnologia de Polímeros (FEQ-UNICAMP) já estudou a reciclagem de compósitos de poliamida 6 com fibras de vidro, a partir de refugos provenientes de moldagens por injeção, garantindo as propriedades do compósito polímero-fibra de vidro. As propriedades do material reprocessado foram analisadas através de ensaios físico-mecânicos, análises térmicas, microscopia óptica e de eletrônica de varredura. Os resultados obtidos indicaram que o material reprocessado apresentou propriedades físico-mecânicas satisfatórias, podendo ser usado para várias aplicações onde estas propriedades são desejáveis. O reprocessamento resultou em decréscimos de aproximadamente 16% na resistência à tração e no módulo de flexão, e de 6% para a elongação na ruptura sob tração (PEDROSO, 1997).

2.5 – Processamento por extrusão

2.5.1 – Introdução Histórica

A palavra “extrusão” é derivada do Latim – “ex = fora” e “trudere = empurrar ou força”. O processo de extrusão é um dos métodos mais importantes para transformação de materiais poliméricos e a extrusora, a máquina que realiza este processo, é um dos equipamentos de maior importância na indústria de processamento de polímeros. Numa extrusora de polímeros, uma rosca Arquimediana girando dentro de um barril aquecido (cilindro oco envolto de camisas de resistência elétrica) arrasta/empurra o material polimérico, alimentando numa extremidade da extrusora, através das zonas aquecidas do barril e, conseqüentemente, aquece, funde e força sob pressão o polímero fundido a passar através de uma abertura na extremidade oposta chamada de matriz; produzindo assim um perfil contínuo de seção transversal constante e de formato equivalente ao da matriz de extrusão. O produto extrudado (ou extrusado) é normalmente resfriado progressivamente até permanecer sólido. Portanto, adequando o formato geométrico da matriz da extrusora ao perfil desejado, uma variedade de perfis como tubos, mangueiras, filmes (planos ou tubulares), chapas, fios, monofilamentos, cabos e fios revestidos podem ser extrusados numa extrusora.

A primeira extrusora industrial de pistão foi inventada por Joseph Bramah em 1795 e foi utilizada para fabricação de tubos de chumbo. A primeira extrusora de rosca foi desenvolvida nos Estados Unidos por A. G. Wolfe (~1860), enquanto as primeiras patentes para um processo de extrusão com rosca foram concedidas a Mathew Gray (1879) na Inglaterra, e a John Royle (1880) nos Estados Unidos. A primeira máquina para extrusão de materiais termoplásticos foi construída por Paul Troester na Alemanha (~1935). Antes disso, a extrusão de borrachas era efetuada em extrusoras de pistão ou de rosca com pequena relação entre comprimento e diâmetro ($L/D = 3-5$) com aquecimento por vapor. Após 1935, as extrusoras evoluíram para aquecimento elétrico e aumentaram em comprimento (L/D de 15 até 30). Aproximadamente na mesma época, o princípio básico para extrusoras de rosca-dupla para termoplásticos foi concebido por Roberto Colombo e Carlo Pasquetti na Itália. Colombo desenvolveu a extrusora de dupla-rosca corrotacional intercalada, enquanto Pasquetti, seguindo outro conceito, desenvolveu a extrusora de rosca-dupla contra-rotacional intercalada.

Os polímeros mais empregados no processo de extrusão são os termoplásticos, em função da facilidade com que amolecem sob calor e endurecem com resfriamento. Entretanto, o processo de extrusão pode também ser empregado para transformação de materiais elastoméricos, sendo que o perfil extrudado neste caso é estabilizado através do processo de vulcanização com fornecimento de calor (TADMOR,1979).

2.5.1 – Princípios Gerais de uma Extrusora de Rosca Simples

A grande maioria (90%) dos processo de transformação de polímeros por extrusão é efetuada em extrusoras de rosca simples (rosca única ou mono-rosca). Como normalmente, o material polimérico é alimentado na extrusora na forma de sólidos particulados, o processo requisita da extrusora, além do transporte, a função adicional de fusão do material e este tipo de extrusora é denominada de extrusora de plastificação. As principais funções de uma extrusora plastificante são:

1. Transporte de sólidos particulados.
2. Plastificação (Fusão) do polímero através de calor gerado por atrito e cisalhamento do material nas paredes da rosca e barril e também por aquecimento externo fornecido pelas mantas de resistência elétrica envoltas no barril.
3. Misturas e homogeneização (as vezes, desesificação) do fundido polimérico.
4. Bombeamento ou transporte do fundido sob pressão até a matriz.
5. Conformação do polímero pela sua passagem sob pressão através da matriz.

Num extrusora plastificante de rosca simples, onde a rosca é suportada pela extremidade presa a um sistema de acionamento, e um motor elétrico faz girar a rosca via uma caixa de engrenagens redutoras e uma mancal de empuxo axial que mantém a rosca centralizada dentro do barril. Conforme a rosca gira, a mesma tenta desenroscar por trás do barril; mas como o mancal segura a rosca no mesmo lugar, então a sua reação é de empurrar para frente o material polimérico da região de alimentação através das zonas aquecidas do barril, compactando, fundindo, homogeneizando e conduzindo o polímero plastificado com suficiente pressão para forçar a sua passagem através da matriz, onde adquire o formato do produto final.

O sistema composto de cabeçotes e matriz da extrusora atua como uma restrição ao fluxo do polímero. Quanto mais longo ou menor for a seção transversal deste sistema, maior será a resistência e mais a rosca terá que trabalhar para empurrar o polímero fundido através da matriz. Isto implica numa maior potência sendo requerida do motor para girar a rosca.

As extrusoras modernas de rosca simples costumam apresentar uma relação entre comprimento e diâmetro (L/D) da rosca de 20:1 a 30:1, sendo a relação 24:1 a mais popular, enquanto algumas máquinas especiais apresentam $L/D > 30$. Quanto maior o comprimento, maior será a capacidade de plastificação da rosca de extrusão. Entretanto muitas extrusoras com roscas longas são empregadas quando se deseja introduzir uma abertura no barril para desgasificação para eliminação de umidade, ar ou outros voláteis presentes no fundido polimérico, aplicando-se vácuo nesta abertura.

Uma rosca padrão costuma apresentar 3 zonas (seções) distintas: (i) zonas de alimentação, (ii) zona de compressão e (iii) zona de dosagem ou controle de vaão. Na zona de alimentação, a profundidade do canal é constante e maior para receber o plástico particulado. Na zona de alimentação, a profundidade do canal vai reduzindo gradualmente (isto é, o diâmetro da raiz da rosca aumenta), como se as paredes do canal se fechassem entorno do plástico, e essa compressão na camada granular leva a compactação do leito de sólidos e gera aumento de pressão que previne ar entre as partículas do polímero ser carregado para frente junto com o fundido polimérico. O plástico entra na zona de dosagem (ou controle de vazão ou pressurização) quase totalmente fundido, e devido a profundidade do canal nesta região ser constante e mais rasa das 3 zonas, a alta taxa de cisalhamento gerada assegura que quaisquer vestígios de polímero não fundido são totalmente eliminados. Portanto, a zona de dosagem assegura que todo o fundido polimérico é devidamente plastificado e homogeneizado (em termos de uniformidade de mistura da composição polimérica e também de temperatura do fundido) para então ser bombeado sob pressão contra o cabeçote e matriz da extrusora (HAGE JR,2003).

2.5.1 – Princípios de Extrusoras de Dupla-Rosca

Os processos de extrusão com extrusoras de dupla-rosca correspondem a não mais que 10% do total de processamento por extrusão. Essas extrusoras são utilizadas quando se deseja processar materiais termoplásticos de difícil manuseio como formulações

poliméricas alimentadas na forma de pós de baixa densidade volumétrica e fácil degradação (ex: PVC) ou na preparação de compostos (compounding – compostagem) de termoplásticos com altos teores de reforços fibrosos (ex: fibras de vidro) ou cargas minerais (talco, CaCO_3) ou “concentrados” (masterbatch) de diversos aditivos, todos estes processos requerendo condições especiais de fusão e mistura, aliada a elevada taxa de produção.

Em extrusoras dupla-rosca (twin-screw), duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno e, normalmente, as roscas estão intercaladas (isto é, a hélice ou filete de uma está dentro do canal da outra). As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional). Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora dupla-rosca seja uma bomba de transporte bem mais positiva e eficiente em relação a extrusora de rosca simples e, portanto, são recomendadas para operações de alta taxa de produção.

A ação de mistura na extrusora de dupla-rosca é mais intensa que na extrusora de rosca simples, visto que na região de intercalação (junção) das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal de outra rosca. Esta ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que na roscas contra-rotacional, devido maior alternância de fluxo de uma rosca para a outra. Também uma quantia maior de polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do fundido polimérico contornar todo o canal da rosca de uma lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico que no caso da extrusora de rosca simples ou até mesmo no caso de extrusora de roscas contra-rotacionais.

A natureza auto-limpante das extrusoras dupla-rosca também contribui para reduzir a probabilidade de estagnação do polímero, sendo que esta ação bem mais eficiente nas roscas corrotacionais que nas roscas contra-rotacionais. Esta combinação de alta eficiência de mistura e aquecimento térmico rápido e uniforme para fusão, aliados a ação de auto-limpeza mais eficiente, tornam as extrusoras de dupla-rosca corrotacional bastante populares para operações de compostagem acima citadas (GRIFF,1995).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 – Materiais e Experimentos

Os materiais utilizados foram grânulos (pellets) de PET reciclado(tipo PC 70 – pós consumo) fornecidos pela Recipet (atualmente M&G); fibras de vidro – 183 F (tipo E - diâmetro 11 μm e comprimento de 4,5 mm) fornecidas pela Owens Corning e antioxidante Irganox B 900 (80% Irgafos 168 e 20% Irganox 1076 – Figura 3.1) fornecido e recomendado pela Ciba.

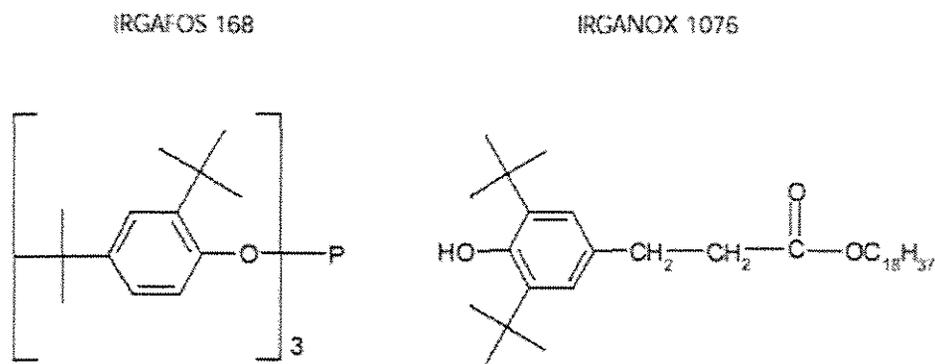


Figura 3.1- Estrutura química do Irgafos 168 e Irganox 1076

3.2 – Processamento por extrusão

Foram feitas análises termogravimétricas (TGA) do PET reciclado, com o objetivo de observar o resíduo e a perda de umidade do material. Todas as análises de TGA foram feitas em atmosfera de gás inerte (N_2), até uma temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$ e uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{mim}$. Depois de processadas, as amostras de PET reciclado com fibra de vidro foram analisadas também para verificar a porcentagem de umidade. Freire (1997) considera que teor de umidade ótimo seja inferior a 0,2%. Caso seja superior a este valor, os grânulos deveriam ser secos por 6 h à 130 $^{\circ}\text{C}$ em uma estufa à vácuo e repetir a análise de umidade [54, 55]. Mas os valores encontrados foram inferiores a 0,02% de

umidade. Desta maneira um dos principais problemas encontrados no processo de extrusão, a degradação hidrolítica, é minimizado com esta secagem.

A fibra de vidro picada (Owens Corning- 183 F - pré-tratada superficialmente com agentes silanos), 30% massa, foi misturada cuidadosamente ao PET em grânulos, por apenas 1 min. Às misturas foram adicionados 0,5% em massa do antioxidante IRGANOX B 900. Foram utilizados sacos de PEAD para realizar manualmente as misturas e o armazenamento destas.

Para análise comparativa, três tipos de amostras foram utilizados: PET como recebido da RECI PET (reciclado); PET recebido da RECI PET (reciclado e processado); e compósitos de PET recebido da RECI PET (reciclado e processado) com fibra de vidro (FV).

Este material foi processado em uma extrusora de rosca dupla Theysohn – co rotatória, com diâmetro de 20mm e 40L/D , locada na empresa Plásticos Novacor. O perfil de temperatura no cilindro da extrusora foi estabelecido nos seguintes valores: zona de alimentação (260 °C); zona de descompressão e degasagem aberta (270 °C) e zona final de dosagem e cabeçote (280 °C - 290 °C), conforme Velasco (2002)

Quando o perfil de temperatura foi atingido, começou-se o processo de extrusão para o PET reciclado com fibra de vidro (FV), estudando duas variáveis em dois níveis. Rotação (100 rpm e 200 rpm) e Torque (40% e 60%). As variáveis de processo estudadas seguiram um planejamento fatorial de $2^2 + 1$. O ponto central foi estabelecido nos níveis intermediários desses fatores. Os dados foram tratados estatisticamente para verificar o grau de significância e a interação dessas variáveis de processo, nas propriedades mecânicas. As melhores variáveis de processamento para o PET reciclado sem fibra de vidro foram: Rotação (200 rpm) e Torque (60%) sob condições otimizadas.

Durante o processo por extrusão, o extrudado foi resfriado através de imersão em água e logo após ao ar com ajuda de um ventilador. Para o resfriamento do PET em água, utilizou-se uma extensão de 100 cm de calha e para o PET + Fibra de vidro apenas 20 cm, devido às condições de processamento.

3.3 – Viscosidade Intrínseca

Define-se a viscosidade relativa, η_{rel} , como a razão da viscosidade da solução polimérica pela viscosidade do solvente. Já a viscosidade específica é a viscosidade relativa subtraída da unidade, e expressa a viscosidade incremental atribuída ao soluto polimérico.

A fim de se obter a viscosidade intrínseca das amostras originais e depois de extrudadas, esta análise intrínseca foi empregada com o objetivo de verificar se as amostras apresentam degradação durante o processamento do PET, através da diminuição da viscosidade do material pós-extrusão.

Empregou-se a equação de Billmeyer (3.1) utilizada para estabelecer uma relação empírica entre a viscosidade relativa e a intrínseca, para concentrações otimizadas em torno de 0,5% do polímero em volume de solução.

$$\eta = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C \quad (3.1)$$

onde:

C é concentração da solução do polímero

η_r é viscosidade relativa = t / t_0

t é o tempo médio de fluxo da solução

t_0 é o tempo médio de fluxo do solvente.

Este teste analítico foi feito utilizando um viscosímetro Ubbelohde, onde o PET foi dissolvido entre 125 e 130°C, numa mistura de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano na proporção 6:4 em peso, no 3R - Núcleo de Reciclagem de Resíduo (3R – nrr) - DEMa – UFSCar [43].

3.4 - Índice de fluidez

O índice de fluidez (Melt Flow Index – MFI), é um parâmetro que pode ser avaliado num teste rápido, bom e barato o qual nos permite medir a fluidez pontual do polímero. Através do valor do MFI pode-se ter uma idéia dos efeitos do processamento nos materiais estudados, pela variação da sua fluidez, as quais estão relacionadas à sua massa molecular e distribuição do peso molecular.

Segundo a norma ASTM D 1238, o teste consiste de um cilindro disposto verticalmente, com uma matriz no final. Coloca-se neste cilindro aquecido os grânulos do material. Tanto o diâmetro e o comprimento da matriz e do cilindro, e também a temperatura de aquecimento para alguns polímeros, são estabelecidos pela norma. Também é fornecido o tempo de pré-aquecimento, necessário antes de se soltar um pistão de peso igualmente estabelecido, que forçará a resina fundida a fluir pela matriz. Após o corte manual periódico de pedaços do fundido, é feita a pesagem e transformação das unidades para gramas/10 minutos, usual do teste [44].

No ensaio, realizado num equipamento da Instrumentação Científica Ltda, modelo MI-3 da DSM (Figura 3.2), com corte automático do corpo de prova, uma vez estabilizada a temperatura em 265°C, colocou-se os grânulos no cilindro de forma a empacotá-los o máximo possível. Aguardaram-se 3 minutos de pré aquecimento e soltou-se o pistão de 325g. Não foi possível, para esta etapa, aguardar os 6 minutos ditado pela norma, mas apenas 3 minutos, pois a resina começou a fluir pelo próprio peso.

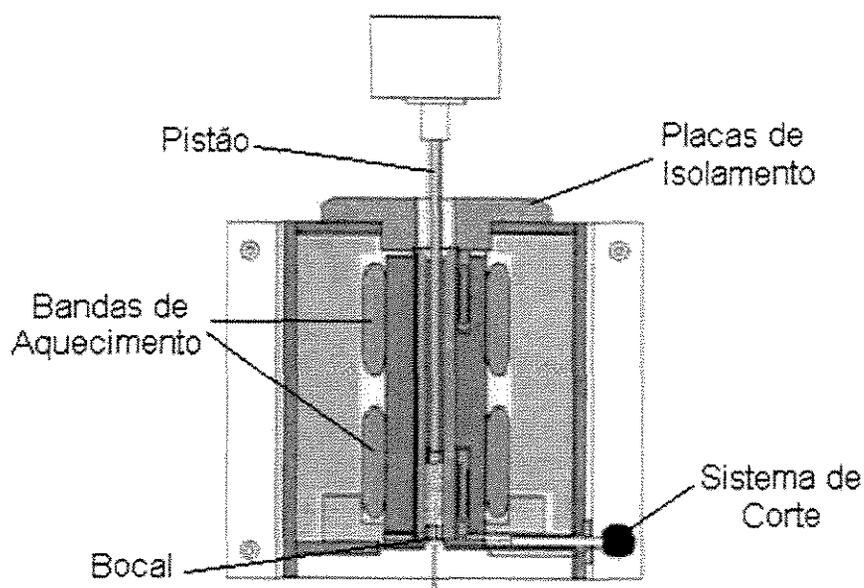


Figura 3.2 – Ilustração de um Plastômetro

3.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA), por definição, pode ser usada para medir qualquer reação ou alteração física envolvendo mudança de massa [53]. Tem sido empregada para medir taxas de absorção; quantidades de contaminantes voláteis, de monômeros, de plastificantes, de aditivos, taxa de solubilidade de gases e vapores em polímeros; constantes de difusão e permeação de gases e vapores através de matrizes poliméricas dentre outros parâmetros. Uma aplicação tradicional do TGA é a investigação de reações de degradação termooxidativa em materiais poliméricos.

Esta técnica foi aplicada neste trabalho com objetivo de analisar o resíduo, a umidade inicial do PET reciclado antes do processamento e o teor de fibra do compósito polimérico em questão. Todas as análises de TGA foram feitas em atmosfera de gás inerte (N_2), num intervalo de temperatura entre 25 e 600°C, e a uma taxa de aquecimento de 10°C/mim [45].

Para a análise de teor de umidade do material, usou-se um calorímetro diferencial de varredura, com acessório de termogravimetria, da marca TA instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA. O teor de umidade foi calculado a partir dos dados de perda de massa, a uma temperatura de 100°C.

3.5 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura é a técnica dominante para investigação termo-analítica de materiais poliméricos. Ela mede a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência (porta amostra vazio) quando eles estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. Praticamente todos os processos químicos e físicos envolvem mudanças de entalpia ou calor específico, e a aplicabilidade do DSC para sistemas de fase condensada. Um gráfico de DSC fornece a taxa de variação de entalpias, em função do tempo ou temperatura tal que a área sob a curva e sua linha base extrapolada indica o calor total da reação[56].

Constantes termodinâmicas, bem como efeitos de preparação; tratamentos; distribuição de peso molecular e composições sobre estas constantes podem ser interpretadas a partir dos dados obtidos por DSC. Estudos fundamentais incluem medidas

cinéticas, nas quais o DSC é usado para obter taxas de cura de resinas termofixas, taxas de degradação térmica e oxidativa e radioativa; e taxas de mudanças químicas e físicas que ocorrem em sistemas poliméricos. O grau de cristalinidade de um dado material polimérico pode ser determinado, a partir da razão entre a entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão do mesmo material com 100% de cristalinidade (valor teórico).

Esta técnica foi aplicada com o objetivo de analisar a variação de cristalinidade na matriz de PET após diferentes condições de processamento o processamento. O equipamento foi um DSC 2920 modulado, da marca TA instruments.

Os ensaios foram realizados aquecendo-se as amostras até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/mim. O grau de cristalinidade foi calculado usando-se o valor de entalpia de fusão, para o material 100% cristalino, igual 140,1 J/g [45]

3.6 – Distribuição de comprimento e comprimentos médio das fibras de vidro

Para a análise dos comprimentos médios e distribuição de comprimentos das fibras, na matéria-prima e nas amostras processadas, usou-se a técnica de microscopia óptica. As fibras foram removidas pela diluição dos grânulos a 125 – 130°C, em uma mistura de fenol e 1,1,2,2 - tetracloroetano na proporção 6:4 em peso e foi realizada uma filtração da solução.

As fibras foram então espalhadas sobre lamínulas de vidro, as quais foram fotografadas, juntamente com uma escala micrométrica, num microscópio óptico Nikon Eclipse E 800, acoplado com uma câmera Sony CCD-Iris/RGB Hyper HAD. Foi utilizada uma placa de digitalização Media Cybernetics e as imagens analisadas no software Image Pro-Plus 3.0.

Os comprimentos de fibra foram medidos com o auxílio do software Image Pro-Plus 3.0 e, para cada amostra, mediu-se o comprimento de 100 fibras. As análises foram feitas em duplicata e foram construídos histogramas de distribuição de comprimentos das fibras de vidro.

3.7 – Moldagem por injeção dos corpos de prova

Para a obtenção de corpos de prova para os ensaios físicos, os grânulos reciclados e processados não foram secos antes de serem injetados, pois a injetora foi da Empresa

Plásticos Nova Cor em Diadema. Os corpos de prova foram injetados numa injetora de marca Arburg, modelo 320K. As condições de injeção utilizadas estão descritas na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Condições de injeção utilizadas para compósitos de PET reciclado

Ensaio	Material	Temperatura injeção (°C)	Tempo resfriamento (s)
Corpos de prova - tração	PET	270	60
	PET + FV		50
Corpos de prova - impacto	PET		50
	PET + FV		40

Para a injeção dos corpos de prova, as condições do processo foram as mesmas para o PET e PET + FV, exceto quando o tempo de resfriamento foi maior quando se injetou PET reciclado sem a adição de fibra de vidro (FV).

3.8 – Ensaio físicos-mecânicos

Os ensaios de tração e impacto dos compósitos de PET reciclado com fibra de vidro foram avaliados em corpos de prova condicionados durante pelo menos 48 horas à temperatura de 23°C e 50% de umidade relativa [57].

3.8.1 – Ensaio de resistência à tração

As propriedades de tração referem-se a característica de um material quando submetido a forças que tendem a tracioná-lo. Ensaio de tração, segundo a ASTM, são normalmente determinados a partir de corpos de prova de geometria padrão e com medidas pré-estabelecidas. Uma máquina universal de ensaios é frequentemente utilizada para tal propósito. O método ASTM D-638-90 especifica que as amostras são tracionadas a uma velocidade constante da travessa. Duas características são obtidas quando as amostras estão sendo tracionadas: tensão e deformação.

Neste trabalho, os ensaios de tração foram realizados numa máquina servohidráulica de ensaios, modelo TestStarI, Fabricante: MTS - Materials Testing System, Capacidade: 100 kN ou 10000 kgf e de acordo com as condições estipuladas pela norma ASTM 638-90. Usaram corpos de prova tipo I, e os ensaios foram realizados a uma

velocidade de 50 mm/mim com uma célula de carga de 500 kg [46]. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas - Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP.

3.10 – Determinação da temperatura de distorção térmica (HDT)

Este ensaio, segundo a ASTM D648-98 [47], consiste em colocar um corpo de prova apoiado em dois suportes e sujeito a uma carga central de 455 ou 1.820 KPa, num banho de óleo de silicone com uma taxa de aquecimento igual a 2 °C/mim. A temperatura na qual o corpo de prova deflete 0,25 mm é denominada temperatura de deflexão térmica (HDT).

O ensaio não pode ser utilizado como um guia direto para altos limites de temperatura em aplicações específicas. Ele pode ser utilizado para a comparação de comportamento relativo de vários materiais nestas condições de teste, mas ele é principalmente útil para o controle e desenvolvimento de materiais.

3.11 - Tratamento estatístico - significância estatística ou nível de confiabilidade p

Em estudos que se utilizam de um planejamento fatorial para avaliar o comportamento de um determinado sistema, vários são os parâmetros utilizados para verificar o grau de confiabilidade das respostas geradas neste planejamento fatorial. O nível de confiança, da relação entre as variáveis de um sistema estudado pode ser estimado quantitativamente e representado usando uma medida padrão chamada de nível-p ou nível de significância estatística.

A significância estatística de um resultado é uma medida estimada do grau de quanto a resposta do sistema é verdadeira, ou seja o valor do nível-p representa um índice de confiança de um resultado. Quanto maiores os valores do nível-p, menos nós podemos acreditar que a relação observada entre as variáveis em um sistema estudado seja confiável. Especificamente, o nível-p representa a probabilidade de erro que está envolvida em aceitarmos nossos resultados observados como válidos. Por exemplo, o nível-p de 0,05 indica que há uma probabilidade de 5% que a relação entre as variáveis em estudo sejam coincidentes.

Para os tratamentos dos dados, leva-se em consideração os valores de p menores que 0,1 que equivale a uma probabilidade de erro de 10%, ou seja, seus resultados possuem 90% de aceitação como válidos. Os valores de p maiores que 0,1 indicam que as variáveis com estes valores altos de p não são significantes e que não tem influência sobre a resposta do sistema. Portanto para variáveis com p maiores que 0,1 não se pode dizer que tenham influência no sistema. Os valores de p são diretamente ligados aos valores dos efeitos estimados de cada variável, sendo estes efeitos utilizados para gerar os gráficos de pareto.

Neste estudo serão exibidos, para cada resposta (índice de fluidez, resultado de impacto, Módulo de Young e HDT), a tabela de ANOVA com os valores de p e R ao quadrado - R^2 ; a tabela dos efeitos estimados para cada variável; o gráfico de pareto gerado com os valores da tabela dos efeitos estimados, e também a superfície gerada.

A discussão é totalmente limitada ao intervalo de valores de tração e rotação estudados, sendo que não se pode extrapolar para valores maiores ou menores. Isto se deve ao fato que o modelo gerado (superfície) pode ser modificado ou apresentar tendências totalmente diferentes das observadas, saindo-se dos limites de tração e rotação estudados.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 – Condições de Processamento

Dentro dos limites da extrusora dupla rosca utilizada neste trabalho, escolheram-se 5 condições de torque e rotação, para se trabalhar, as quais estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições de processamento do PET reciclado/Compósitos fibra de vidro.

PET reciclado + Fibra de vidro (30%)	Condições de Processamento				
	T(-) R(-)	T(-) R(+)	T(+) R(-)	T(+) R(+)	T(o) R(o)
	1	2	3	4	5
Rotação (rpm)	100	100	200	200	150
Torque (%)	40	60	40	60	50

A condição de processamento para o PET reciclado sem a fibra de vidro foi fixada em 200 rpm e torque de 60% (como o experimento 4, Tabela 4.1).

4.2 – Secagem do PET reciclado

O poli (tereftalato de etileno) – PET, durante o processo de reciclagem precisa de cuidados especiais que evitem a degradação do mesmo, pois é muito suscetível às degradações térmica e hidrolítica que inviabilizam a qualidade do produto final. Pequenas quantidades de água no polímero podem provocar a degradação hidrolítica que reduz drasticamente o peso molecular e conseqüentemente a viscosidade do polímero fundido.

Neste trabalho, PET pós consumo (pellets), foram submetidos a secagens, sendo avaliado seu comportamento, cujas condições do material reciclado antes de ser processado em uma temperatura de 130°C em diferentes tempos são mostrados na Figura 4.1.

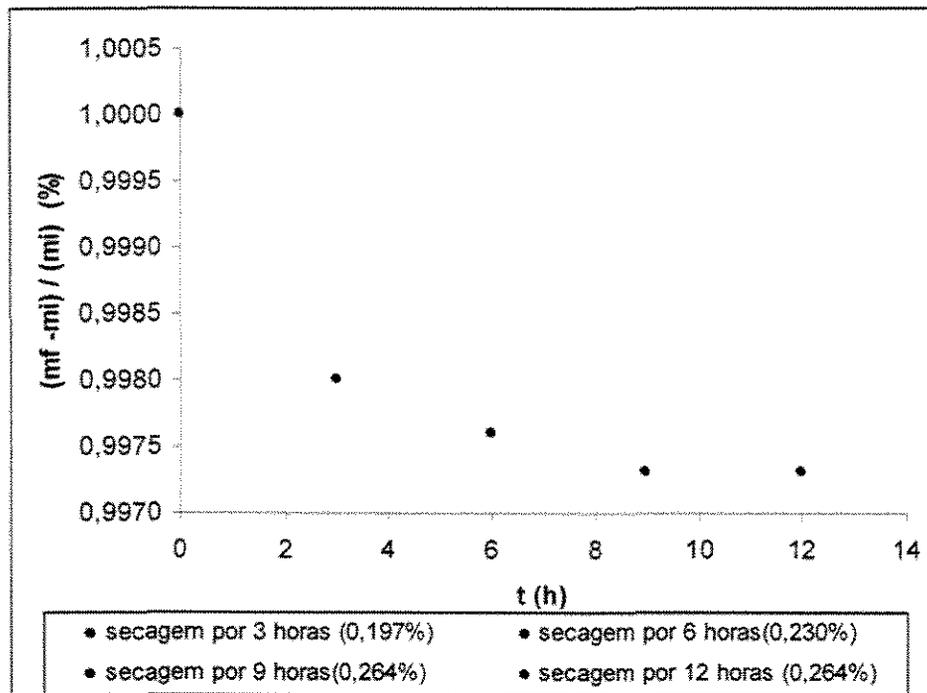


Figura 4.1- Secagem do material PET reciclado.

Na Figura 4.1, pode-se observar que o tempo de secagem tem grande influência no teor de umidade final do material. Durante as primeiras três horas de secagem, o material perdeu 0,19 % da sua umidade inicial. A perda de umidade após seis, nove e doze horas foram de 0,23%, 0,26% e 0,26% respectivamente. Desta maneira optou-se pela secagem do material inicial em 6 horas a uma temperatura de 130°C. Torres et all(2000), obteve a secagem dos pellets através: 2 h à 120°C e 4 h à 140°C [55].

4.3 – Viscosidade Intrínseca

Para se acompanhar as possíveis mudanças na massa molecular após submeter o PET reciclado à extrusão em uma extrusora dupla rosca, procedeu-se à análise da viscosidade intrínseca do mesmo. Os resultados das análises feitas em duplicatas se encontram na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Medidas de Viscosidade Intrínseca do PET

Material	η (dl/g)
PET Reciclado	0,64
	0,66
PET Reciclado e processado	0,60
	0,60

Através dos resultados mostrados na Tabela 4.2, notou-se uma diminuição no valor de $[\eta]$, induzindo a degradação do polímero [58]. Além disso, pode ser que o antioxidante Irganox B 900 não tenha sido eficaz neste caso.

4.4 - Índice de Fluidiez

Este experimento fornece informações sobre a fluidez da massa polimérica sob a tensão de cisalhamento utilizada, ou seja, é uma medida inversa da viscosidade [58]. Observa-se pelas Tabelas 4.3 e 4.4, que o Índice de Fluidiez aumenta com o processamento de extrusão do PET reciclado sem adição de fibra de vidro, sugerindo viscosidade decrescente. Este resultado reforça os obtidos para a viscosidade intrínseca. Mancini também mostrou que o índice de fluidez aumenta com o número de reciclagens para o PET [57].

As Tabelas 4.3 e 4.4, a seguir apresentam as duplicatas das medidas de Fluidiez do Fundido das amostras de PET e PET + FV para os diferentes níveis de processamento na extrusora.

Tabela 4.3: Valores do Índice de Fluidez – primeira análise

Índice de Fluidez (g/10 min)							
Amostra (g)	Condições de Processamento						
	1	2	3	4	5	PET reciclado	PET reciclado e extrusado
P	4,396	4,416	4,209	4,543	4,198	3,999	1,896
1	0,273	0,228	0,512	0,490	0,401	0,421	0,628
2	0,221	0,273	0,485	0,361	0,396	0,673	0,608
3	0,371	0,331	0,510	0,681	0,402	0,523	0,590
4	0,338	0,348	0,479	0,625	0,389	0,418	0,701
5	0,357	0,289	0,442	0,452	0,378	0,390	0,676
6	0,282	0,335	0,441	0,629	0,402	0,431	0,590
7				0,540			
Média(g)	0,307	0,301	0,478	0,540	0,395	0,476	0,632
densidade	1,289	1,295	1,234	1,457	1,231	1,173	0,556
MFI (g/10 mim)	12,3	12,2	19,1	20,9	14,8	19,0	25,3

Tabela 4.4: Valores do Índice de Fluidez – segunda análise.

Índice de Fluidez (g/10 min)							
Amostra (g)	Condições de Processamento						
	1	2	3	4	5	PET reciclado	PET reciclado e extrusado
P	5,019	4,9068	4,198	4,429	4,201	3,88	1,896
1	0,295	0,372	0,489	0,673	0,398	0,419	0,706
2	0,236	0,243	0,510	0,361	0,402	0,423	0,632
3	0,340	0,340	0,511	0,641	0,390	0,669	0,689
4	0,294	0,294	0,339	0,476	0,402	0,527	0,598
5	0,360	0,295	0,480	0,515	0,378	0,410	0,621
6		0,360	0,360	0,459	0,398	0,427	0,618
7				0,598			
Média(g)	0,305	0,317	0,448	0,532	0,395	0,479	0,529
densidade	1,470	1,463	1,231	1,328	1,232	1,132	0,644
MFI (g/10 mim)	12,2	12,7	17,9	21,2	15,7	19,1	25,7

Os valores do índice de fluidez para as amostras de PET reciclado com fibra de vidro foram maiores quando o processamento ocorreu em alta rotação. Nesta condição de processamento, as taxas de cisalhamento podem ter sido aumentadas, desta forma a viscosidade do polímero diminui [58]. Torres (2000) mostrou que a diminuição da massa molecular do PET afeta as propriedades mecânicas do material [55].

4.5 - Análises Térmicas

4.5.1 – Teor de umidade obtido por TGA.

As análises de teor de umidade antes do processo de extrusão foram feitas somente para as amostras de PET sem a adição de fibra de vidro. As análises de TGA forneceram os teores de umidade do material antes de ser processado e também após a extrusão, conforme mostram as Figuras 4.2 e 4.3.

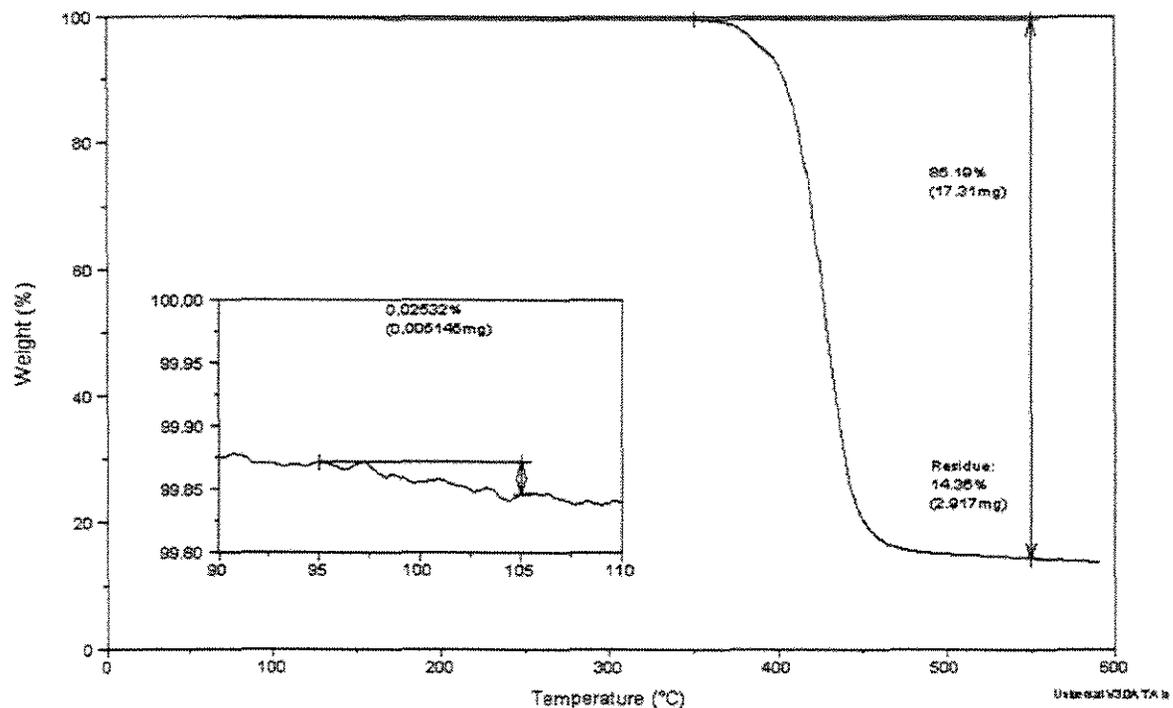


Figura 4.2 – Teor de umidade da amostra de PET reciclado antes do processamento.

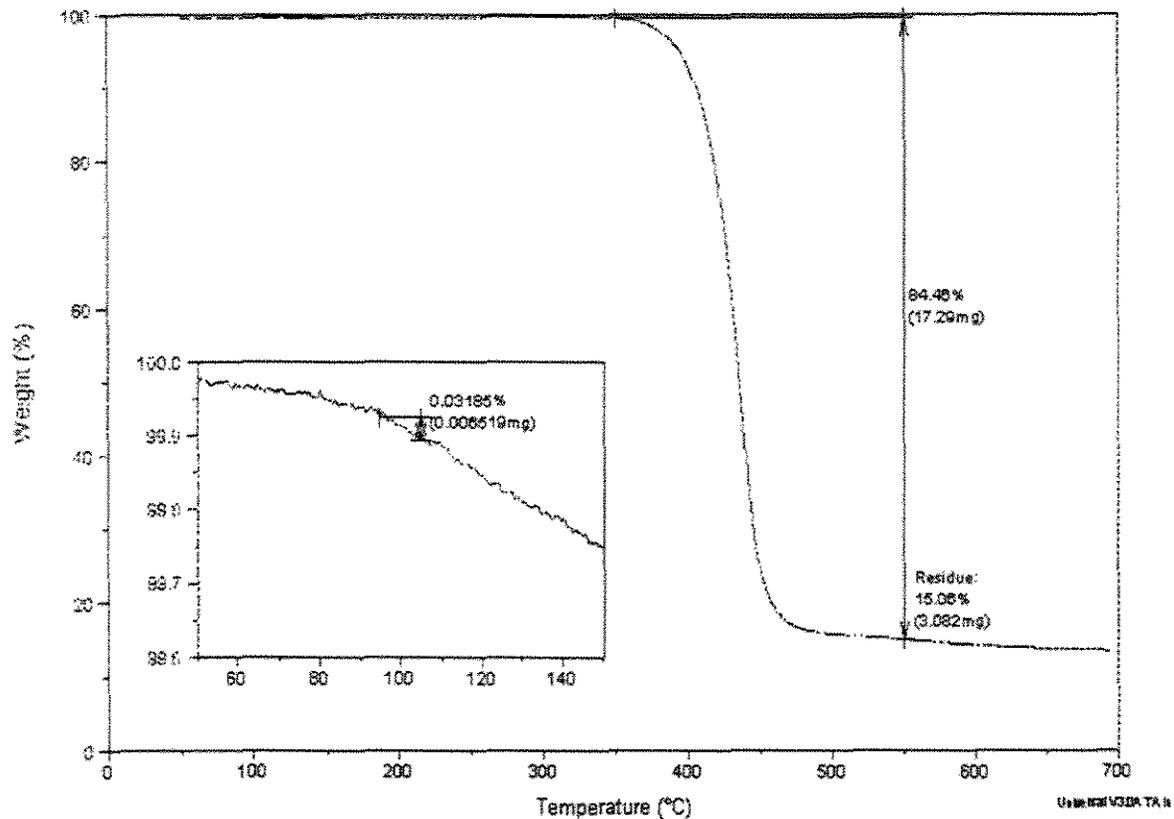


Figura 4.3 – Teor de umidade da amostra de PET reciclado após o processamento.

Através dos resultados das análises de TGA, pode-se observar que o teor de umidade do PET aumentou de 0,02% para 0,03% após a extrusão do material. Este aumento pode ter ocorrido pós-extrusão, quando utilizou imersão em água como uma forma de resfriamento do extrudado. Uma maneira de se evitar isso seria o resfriamento ao ar com ventilação forçada.

Depois do processo de extrusão foram feitas as análises de TGA também para o PET reciclado/compósitos fibra de vidro como uma forma de se prevenir problema de bolhas durante o processo de injeção. As análises de TGA forneceram os teores de umidade do material antes deste ser injetado em corpo de prova de tração, os quais se encontram resumidos na Tabela 4.5. As Figuras destas análises encontram-se no Apêndice 1.

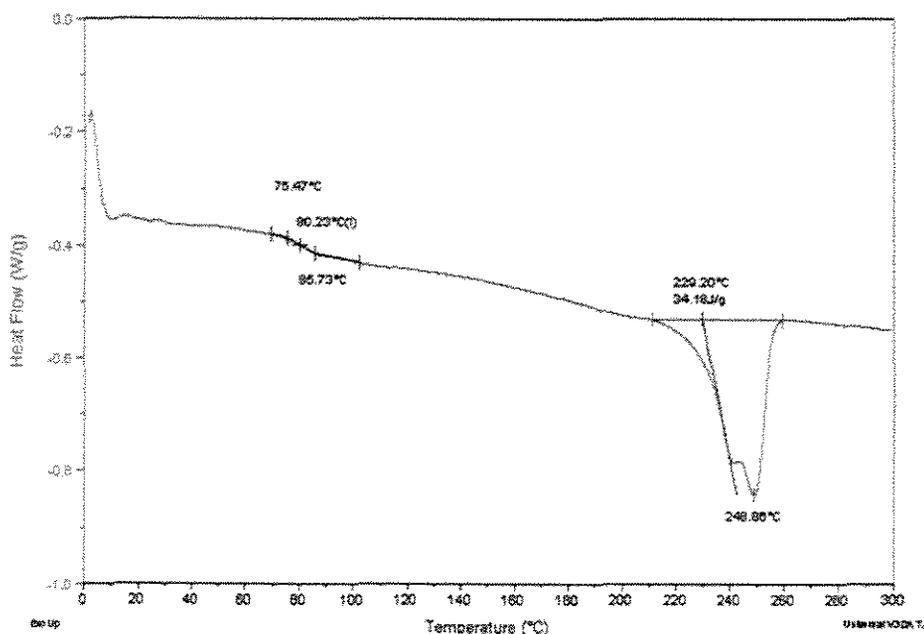
Tabela 4.5: Valores do TGA para as diferentes condições de processamento.

Parâmetros (%)	Condições de Processamento				
	1	2	3	4	5
Teor de umidade	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Perda de massa (550°C)	59,80	58,98	58,70	58,29	58,55
Massa do resíduo	39,54	40,22	39,78	41,11	40,52

Através dos resultados das análises de TGA, pode-se observar que o teor de umidade do PET com fibra de vidro ficou em torno de 0,02% após a extrusão, na mesma porcentagem que o PET reciclado. Freire (1997) fez um estudo da secagem de polietileno tereftalado (PET) para fins de reciclagem e obteve uma umidade final menor que 0,5%. Ainda assim, relata que o ideal seria abaixo de 0,2% [59]. Desta maneira os resultados apresentados na Tabela 4.5 para o teor de umidade são satisfatórios.

4.5.2 – Análises por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

As Figuras 4.4 e 4.5 que se seguem mostram os termogramas do 2^a aquecimento do PET reciclado e PET reciclado e extrudado. Os termogramas de todas as condições de processamento (1 a 5) de PET reciclado com fibra de vidro e PET reciclado encontram-se no Apêndice 2, 3 e 4.

**Figura 4.4 – Termograma de PET reciclado**

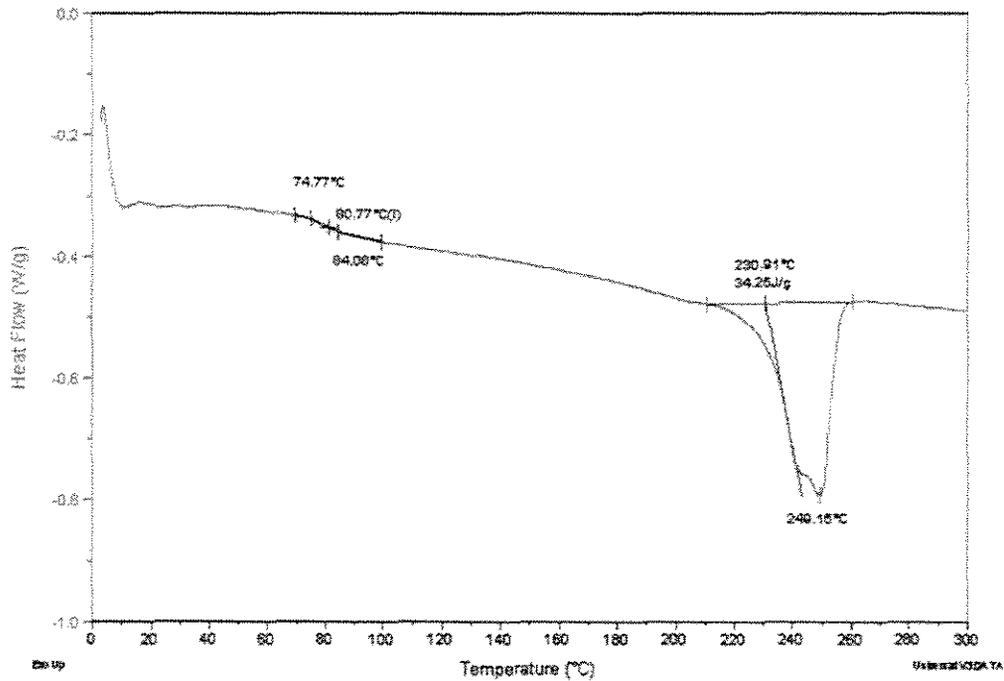


Figura 4.5 – Termograma de PET reciclado e processado

Pode ser visto pelas Figuras 4.4 e 4.5 (pelo Apêndice 2 e 4) que os termogramas apresentam formato semelhante e que o desnível na linha de base (característico de Tg para o PET em torno de 70-85°C) é nítido conforme se processam as amostras. Para os casos onde a visualização era difícil, a Tg foi obtida ao analisar os dados que constituem os termogramas, observando-se a região de maior queda. Ainda, pode-se notar em alguns casos iniciais a formação de um pico em torno de 110-120°C, que indica cristalização, além do pico da fusão (por volta de 250°C). A Tabela 4.6 e 4.7 apresentam os resultados das entalpias (de fusão e cristalização, quando existentes) e de cristalinidade das duas corridas.

Tabela 4.6: Resultados de Entalpia de Fusão e cristalinidade para 1ª corrida para as diferentes condições de processamento.

Condições de processamento		ΔH_f (J/g)	ΔH_{c_a} 1ª corrida (J/g)	$\Delta H_f - \Delta H_{c_a}$ (J/g)	% C 1ª corrida
PET + FV	1	42,14	18,72	23,41	16,71
	2	41,28	20,80	20,48	14,62
	3	41,54	19,78	21,75	15,52
	4	40,10	19,11	20,98	14,97
	5	40,52	21,58	18,94	13,52
PET	Reciclado	36,99	----	36,99	26,40
	Reciclado e Processado	37,25	24,89	12,36	8,82

Tabela 4.7: Resultados de Entalpia de Fusão e cristalinidade para 2ª corrida para as diferentes condições de processamento.

Condições de processamento		ΔH_f (J/g)	ΔH_{c_a} 2ª corrida (J/g)	$\Delta H_f - \Delta H_{c_a}$ (J/g)	% C 2ª corrida
PET + FV	1	36,17	---	36,17	25,81
	2	35,91	---	35,91	25,63
	3	35,34	---	35,34	25,22
	4	33,92	---	33,92	24,21
	5	35,07	---	35,07	23,03
PET	Reciclado	34,18	---	34,18	24,39
	Reciclado e Processado	34,25	---	34,25	24,44

A subtração de ($\Delta H_f - \Delta H_{c_a}$) feita para a obtenção da cristalinidade na primeira corrida é uma tentativa de se avaliar a cristalinidade da amostra, ao se descontar a quantidade que cristalizou no aquecimento da primeira corrida. O Valor ΔH_f para as diferentes condições de processamento de PET + FV na Tabela 4.6, é menor que o valor ΔH_f para o PET reciclado e processado.

A cristalinidade para o PET reciclado e processado na 1ª corrida é menor que o valor para o PET reciclado na Tabela 4.6. Tal fato pode ser decorrente das diferentes taxas de resfriamento que a amostra sofreu no processamento. A diferença dos valores da cristalinidade (%C) na Tabela 4.6 e 4.7, é devido à destruição da história térmica seguida de resfriamento controlado e novo aquecimento. Velasco (2003) em sua pesquisa sobre propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PET com fibra de vidro, conclui que a presença de fibra de vidro no PET resulta em uma diminuição na cristalinidade [40]. Desta forma, os valores baixos de cristalinidade para as diferentes condições de processamento obtidos na Tabela 4.6, podem ser devido à presença da fibra de vidro.

A Tabela 4.8 mostra as determinações de T, Tc e Tm das duas corridas.

Tabela 4.8: Resultados das transições térmicas (DSC) para as diferentes condições de processamento.

Condições de processamento		1ª corrida			2ª corrida		
		Tg (°C)	Tc _a (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tc _a (°C)	Tm (°C)
PET + FV	1	75,2	122,7	248,2	79,2	---	248,0
	2	75,2	122,9	248,5	78,3	---	248,1
	3	71,1	124,3	247,8	75,1	---	247,7
	4	77,1	125,2	248,3	78,1	---	248,1
	5	71,6	125,1	248,5	77,3	---	248,3
PET	Reciclado	--- (*)	---	249,3	80,2	---	248,9
	Reciclado e Processado	73,3	123,2	249,4	80,8	---	249,1

(*) não foi possível observar.

Os sub-índices a em ΔHc_a e Tc_a, referem-se à cristalização no aquecimento.

O ΔHc_a do PET reciclado não pode ser observado na primeira corrida, porque o material já estava cristalino. Devido à destruição da história térmica seguida de resfriamento controlado e novo aquecimento, o comportamento das transições na segunda corrida é distinto do observado na primeira tanto para os compósitos de PET reciclado/fibra de vidro e PET reciclado, 10% e 8% respectivamente. A exceção de Tm que são iguais nas amostras tanto na 1ª e 2ª corrida, isto indica que a morfologia de cristalização não foi alterada. Para o caso da segunda corrida, não foi possível observar os valores de Tc, devido ao resfriamento ter sido lento suficiente para permitir a cristalização total do material.

4.6 – Distribuição de comprimentos e comprimento médios das fibras de vidro.

A Figura 4.6 mostra a distribuição de comprimentos de fibras de vidro para a condição do material virgem.

As distribuições de comprimentos de fibras de vidro para as diferentes condições de processamento de PET com fibra de vidro são mostradas nas Figuras 4.7 a 4.11.

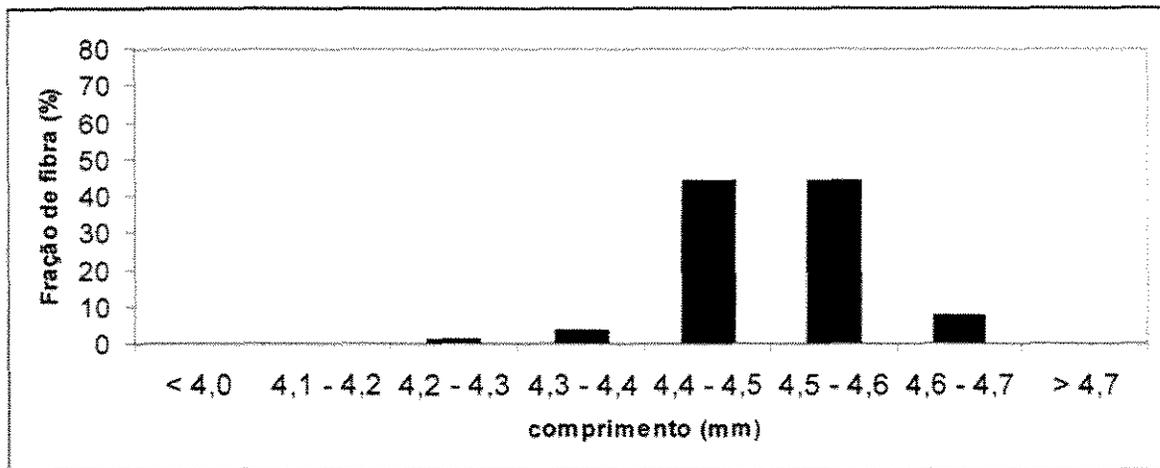


Figura 4.6 – Distribuição de comprimentos de fibra de vidro não processado.

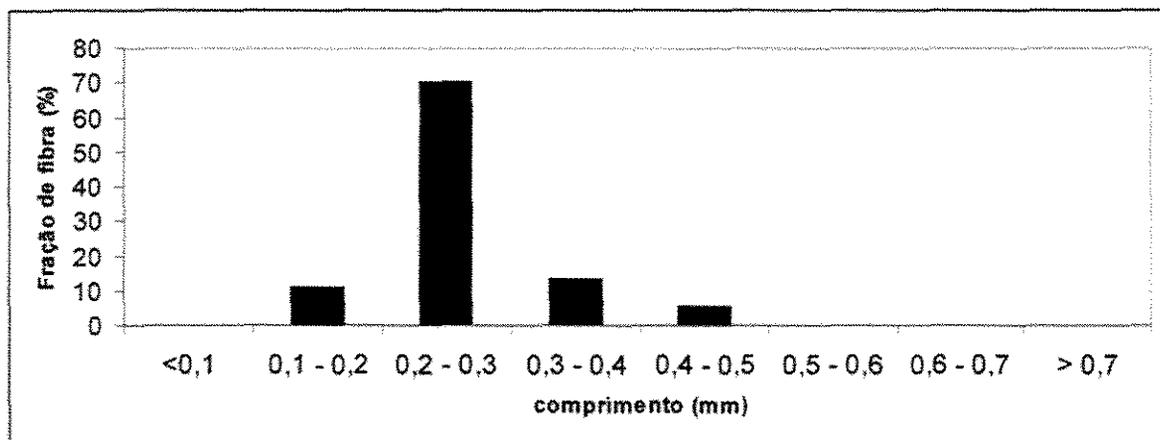


Figura 4.7 – Distribuição de comprimentos de fibra de vidro para primeira condição de processamento.

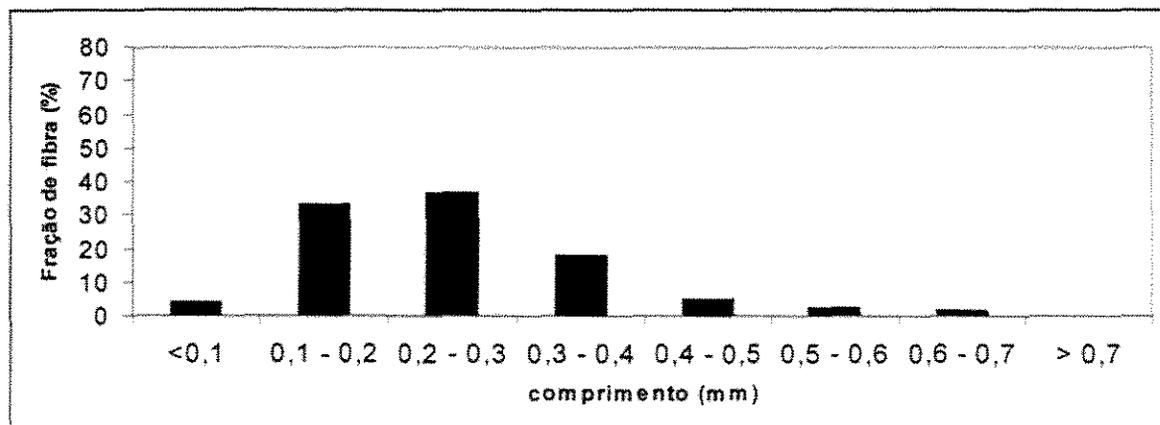


Figura 4.8 – Distribuição de comprimentos de fibra de vidro para segunda condição de processamento.

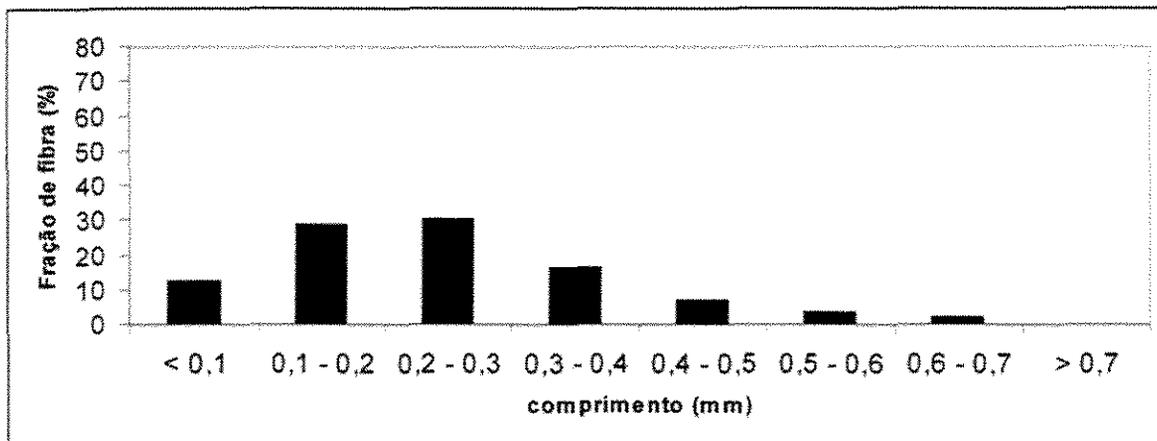


Figura 4.9 – Distribuição de comprimentos de fibra de vidro para terceira condição de processamento.

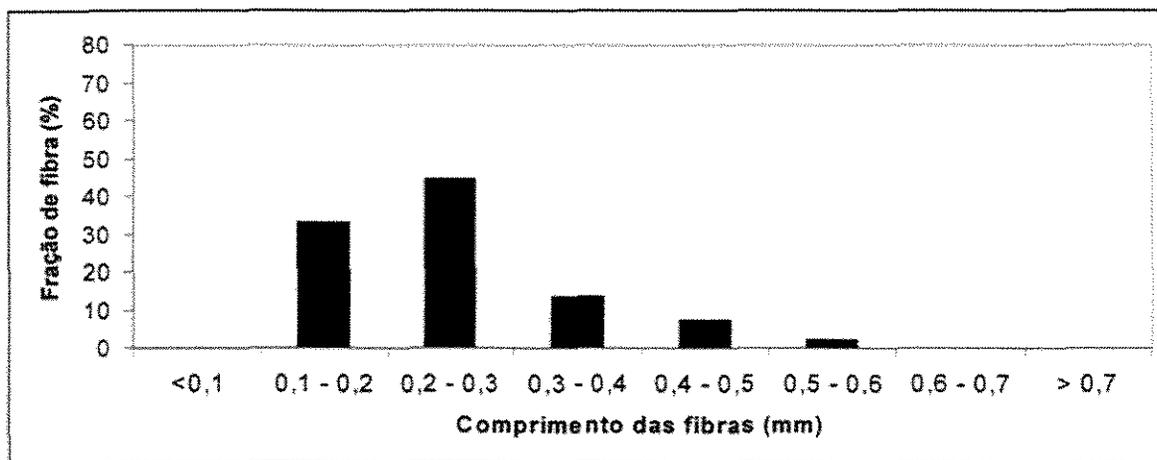


Figura 4.10 – Distribuição de comprimentos de fibra de vidro para quarta condição de processamento.

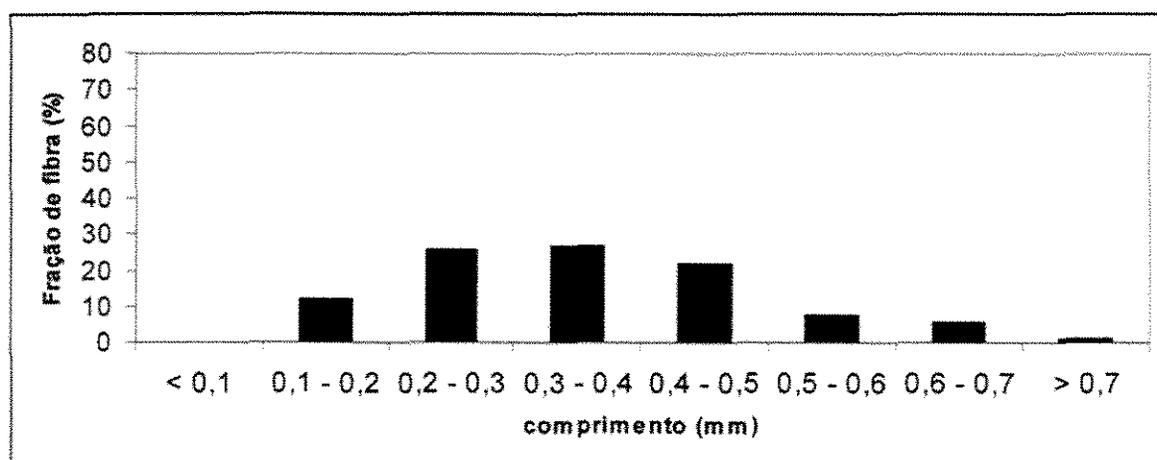


Figura 4.11– Distribuição de comprimentos de fibra de vidro para quinta condição de processamento.

As distribuições de comprimentos de fibra de vidro foram mais estreitas do que se esperava, e a maior fração de fibras de vidro após o processamento tem valores que chegam até 0,7 mm, enquanto que no material virgem, os seus comprimentos estão mais distribuídos numa escala de valores que alcança aproximadamente 4,5 mm, apesar de ter uma pequena proporção com maiores comprimentos.

Os comprimentos médios das fibras de vidro foram menores do que o material virgem. Estas alterações na distribuição de comprimentos médios das fibras de vidro tem um efeito negativo nas propriedades do material compósito, pois aumenta o número de terminais de fibra de vidro que atuam como concentradores de tensão, iniciando e propagando trincas interfaciais que levam à falha por tração do material [48]. Como a transferência de tensão da matriz polimérica para a fibra de vidro também está relacionada com comprimento crítico desta última, a diminuição de comprimento das fibras leva a um menor número de fibras de vidro capazes de atuar como reforço[49].

Velasco (2003), obteve a distribuição do comprimento médio entre 0,19 e 0,23 mm, sendo que utilizou fibra de vidro com comprimento inicial de 3mm. Relatou que a degradação da fibra de vidro pode ocorrer dentro da unidade de injeção e que a principal causa desta quebra ocorreu no processo de compostagem, desde quando a fibra passa nas duas zonas de malaxagem dentro da extrusora até a moagem da fibra [40].

A diminuição do comprimento médio das fibras de vidro no material processado neste trabalho, quando comparado ao material virgem, foi em média, 85%. Este decréscimo pode ser visto nas Figuras 4.12 e 4.13. Isto indica que as condições de processamento: tipos de rosca da extrusora (zona de malaxagem) e do granulador prejudicaram as propriedades de reforço do compósito. Este resultado é bastante interessante, pois mostra a necessidade de se trabalhar com equipamentos adequados ao tipo de material a ser processado, podendo-se então obter resultados melhores conforme conclusão de Velasco (2003).

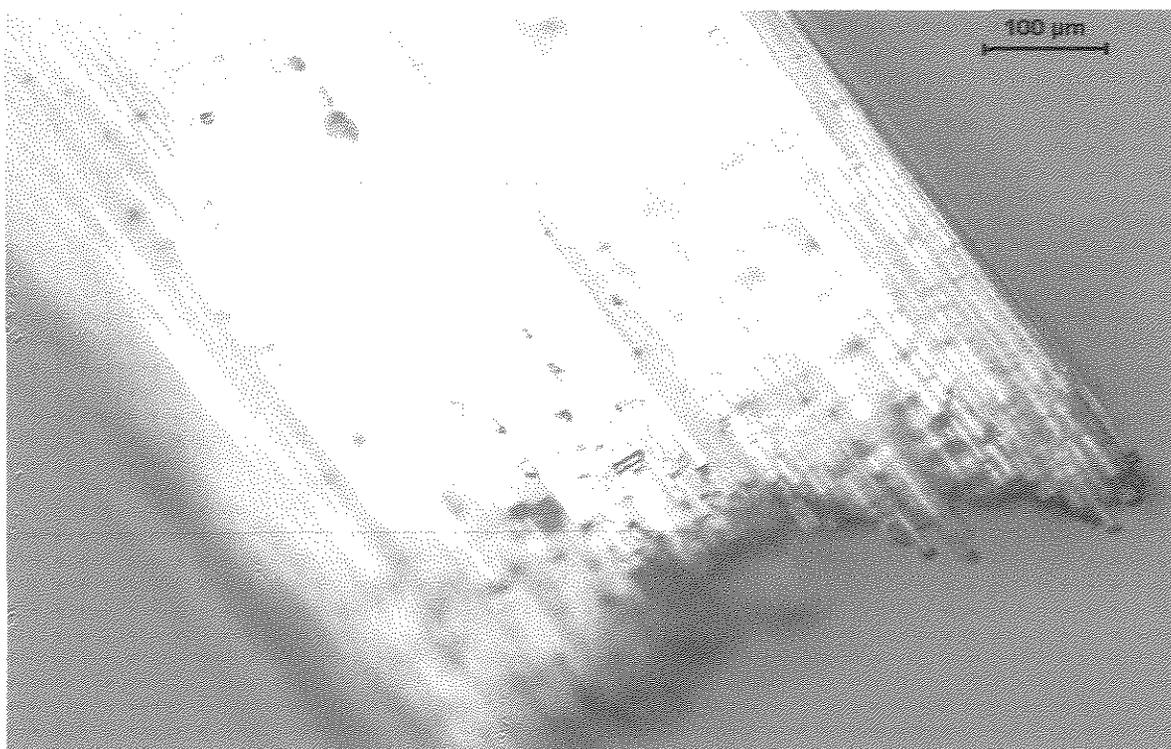


Figura 4.12 – Fibras de vidro pertencentes ao material virgem – 183 F - Owens Corning *

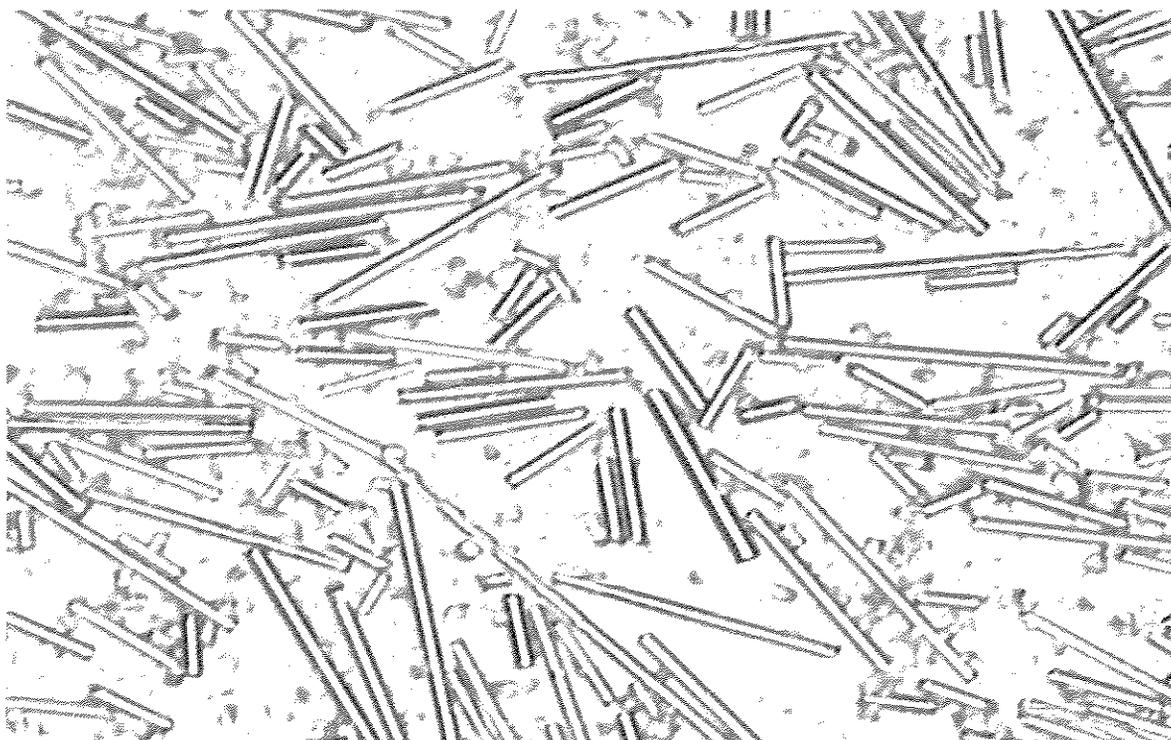


Figura 4.13 – Fibras de vidro pertencentes à condição 5 de processamento do PET reciclado *

* Fotomicrografias, obtidas por microscopia óptica, das fibras de vidro. Ampliação de 20x.

Os fatores que interferem nas características das fibras de vidro estão relacionadas ao processamento, onde o material é submetido a tensões de cisalhamento que causam a quebra das mesmas. Os processos de injeção e extrusão induzem atrito nas fibras de várias maneiras: na zona de pré-plastificação da rosca (onde as fibras estão alinhadas na interface sólido/polímero fundido), através de interações fibra-fibra durante o fluxo, e através da fratura na interface sólido/polímero fundido durante a fase de compressão/solidificação [51].

4.7 – Ensaio físico-mecânicos.

4.7.1 - Caracterização físico-mecânica

A Tabela 4.9 apresenta os principais resultados da caracterização físico-mecânica dos compósitos de PET reciclado com fibras de vidro, para o material reciclado e reciclado/processado após diferentes condições de processamento.

Tabela 4.9: Resultados das propriedades dos materiais para diferentes condições de processamento

Teste	Condições						
	Compósitos do reciclado PET + 30% Fibra vidro					PET reciclado	PET reciclado e processado
	1	2	3	4	5		
Módulo De Young (GPa)	7,8 ± 0,5	8,1 ± 1,0	9,2 ± 1,0	8,2 ± 0,5	6,1 ± 0,7	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,3
HDT (°C)	75,3 ± 0,2	75,9 ± 0,8	77,5 ± 1,1	76,9 ± 0,6	75,7 ± 0,1	80,4 ± 0,2	72,2 ± 0,1

4.7.2 – Ensaio de tração

Através dos valores da Tabela 4.9, o melhor resultado obtido foi para o material que foi processado com adição de fibra de vidro (condição 3, T = 40% e R = 200 rpm), embora os valores para outras condições de processamento com a adição de fibra de vidro estejam próximos do melhor valor obtido.

Considerando que o comprimento médio das fibras foi o mesmo para as diferentes condições de processamento, as pequenas diferenças observadas no valor de resistência à tração podem ser atribuídas a uma possível degradação hidrolítica no material e a uma maior susceptibilidade à degradação térmica durante o processo de injeção no material. Velasco (2002), obteve resultado para o módulo de Young (12,5 GPa) da mesma ordem de grandeza aos valores para as diferentes condições de processamento apresentados na Tabela 4.9. Barbosa (2003) obteve valores próximos a 10 GPa [40]

As medidas de resistência à tração em corpos de prova injetados a partir do material reciclado e reciclado/injetado, apresentaram valores menores, tendo uma diminuição de 100% em relação ao material com fibra de vidro. Este decréscimo da resistência à tração, em relação ao material reciclado é atribuído à diminuição do peso molecular da matriz polimérica, refletido pela diminuição na viscosidade intrínseca. Torres et al (2000) obtiveram em seu estudo das propriedades mecânicas do PET reciclado um valor do módulo de Young de 2,1 GPa para o PET reciclado, próximo aos valores apresentados na Tabela 4.9 [55].

4.7.3 - Temperatura de distorção térmica (HDT)

Como já comentado anteriormente, este ensaio pode ser útil na comparação do comportamento relativo de vários polímeros nas condições do teste; porém sua principal utilidade está no controle e desenvolvimento de materiais poliméricos. Para o uso bem sucedido de termoplásticos para aplicações de engenharia, o compósito de PET reciclado com fibra de vidro deverá apresentar estabilidade dimensional nas temperaturas de serviço. Assim, a medida da distorção térmica permitirá avaliar a adequação ou não do material em algumas aplicações a determinadas temperaturas.

É fato conhecido que a elevada resistência térmica e química do PET, além da rigidez da cadeia polimérica, se deve à presença do anel benzênico e ao seu alto grau de cristalinidade. Para o PET sem fibra de vidro, as temperaturas de serviço atingem valores entre 80 – 90°C, em geral, de acordo com o grau de cristalinidade do polímero. Quando um material de reforço, como a fibra de vidro, é incorporado a um polímero, a sua temperatura de distorção ao calor pode variar significativamente, dependendo deste polímero ser amorfo ou cristalino. A incorporação de fibra de vidro para muitos polímeros cristalinos aumenta o

HDT para valores próximos ao da temperatura de fusão (T_m) dos mesmos. Enquanto que para polímero cristalino sem reforço, a temperatura de distorção fica próxima à sua temperatura de transição vítrea (T_g) [61]. O PET reforçado com fibra de vidro (FV) apresenta temperatura de deflexão térmica na faixa de 200 – 225°C, permitindo desempenho contínuo em serviço sob tensão à temperatura de aproximadamente 140°C [66].

No material compósito estudado neste trabalho, o PET reciclado com fibra de vidro apresentou o valor de temperatura de distorção térmica (Tabela 4.9) na mesma faixa do PET reciclado sem as fibras, o que não seria teoricamente esperado visto que as fibras deveriam funcionar como pontos de ancoramento, restringindo a mobilidade das cadeias desde que haja interações fortes interfaciais. Acredita-se que isso possa ter ocorrido porque a presença das fibras no compósito interferiu na sua cristalinidade, como comprovado pelo menor grau de cristalinidade do PET reforçado com fibra, nas análises de DSC (Tabela 4.8 e 4.9). Este abaixamento da cristalinidade compensou o ganho de reforço adquirido pela presença das fibras, resultando num valor de HDT próximo ao do valor do PET sem fibra.

4.8 – Tratamento estatístico

4.8.1 -Resposta de Módulo de Young (E):

Tabela 4.10 - ANOVA - Augmented STATD7

Efeitos	Soma dos quadrados	DF	Sq.	F-Ratio	Valor P
A:Torque	4.644025	1	4.644025	.35	.5683
B:Rotacao	85.100625	1	85.100625	6.49	.0243
AB	48.580900	1	48.580900	3.70	.0764
bloco	.002407	1	.002407	.00	.9895
bloco	23.237927	1	23.237927	1.77	.2060
bloco	.016007	1	.016007	.00	.9730
Erro Total	170.490130	13	13.114625		
Total (corr.)	344.250980	19			

$$R^2 = 0.50475$$

$$R^2 \text{ (adj. for d.f.)} = 0.276174$$

Este foi o tratamento com piores valores, como pode ser verificado pelo valor de $R=0,71046$ ($R^2=0,5047$), que é um reflexo dos valores experimentais muito diferentes obtidos para uma mesma condição. Apesar disto vamos fazer a mesma discussão que a anterior para todas as respostas independentemente do resultado do estudo de planejamento fatorial.

Para a resposta de Módulo de Young (E) a variável de maior influência é a rotação. Neste caso a variável torque não apresenta influência sobre o sistema, pois o p deu muito alto, o que indica que não é confiável a resposta gerada pelo efeito desta variável. Porém, a interação entre AB (torque e rotação) é significativa como pode ser observado pelo baixo valor de p, ou seja, o torque sozinho não influencia a resposta para Módulo de Young (E), mas junto com a rotação o torque tem influência.

Podemos verificar pela Tabela dos efeitos (Tabela 4.11) e pelo gráfico pareto (Figura 4.14), que os sinais dos valores dos efeitos (rotação é positivo), ou seja, aumentando a rotação aumenta o valor de resposta de E. Para o torque é o contrário, aumentando-se o torque diminui-se o valor de resposta do E. Para a interação AB é a mesma coisa, aumentando-se ao mesmo tempo os valores de torque e rotação, observa-se que há uma diminuição dos valores da resposta de E (Módulo de Young). Isto pode ser verificado no gráfico da superfície gerada. Onde fixando um valor de torque e variando de - até +1 a rotação temos um aumento na resposta de E. O mesmo acontece fixando os outros valores de torque, onde sempre aumenta o valor de resposta do E com aumento da rotação.

Tabela 4.11 - Efeitos estimados - Augmented STATD7

média	=	78.081	+/-	0.809772
A:Torque	=	-1.0775	+/-	1.81071
B:Rotacao	=	4.6125	+/-	1.81071
AB	=	-3.485	+/-	1.81071
bloco	=	-0.038	+/-	2.80513
bloco	=	3.734	+/-	2.80513
bloco	=	0.098	+/-	2.80513

Erro padrão estimado do erro total com 13 d.f. (t = 2.16092)

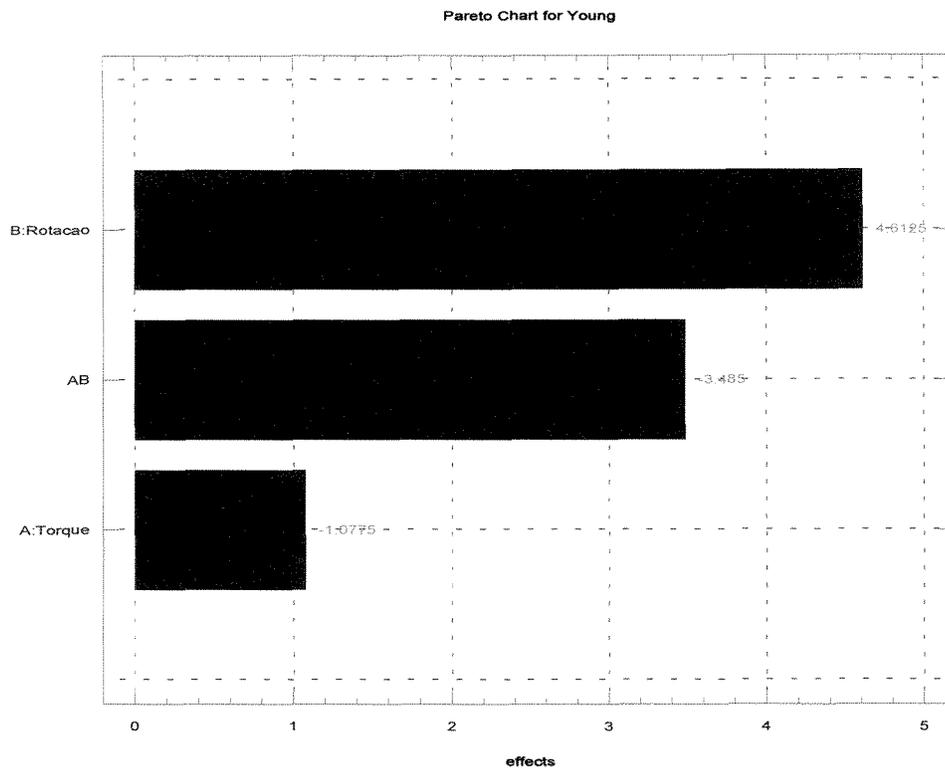


Figura 4.14.- Gráfico pareto para E (Módulo de Young).

Como o valor de p para torque foi muito alto, isto sugere que a influência desta variável sobre o sistema não é confiável para a resposta de E. Como se deseja obter maiores valores de resposta para E, deve-se trabalhar com os maiores valores de rotação.

Para o torque, em rotação -1 a resposta de E aumenta muito pouco, e a partir de valores de rotação 0 aumentando o torque há redução no valor de resposta para E.

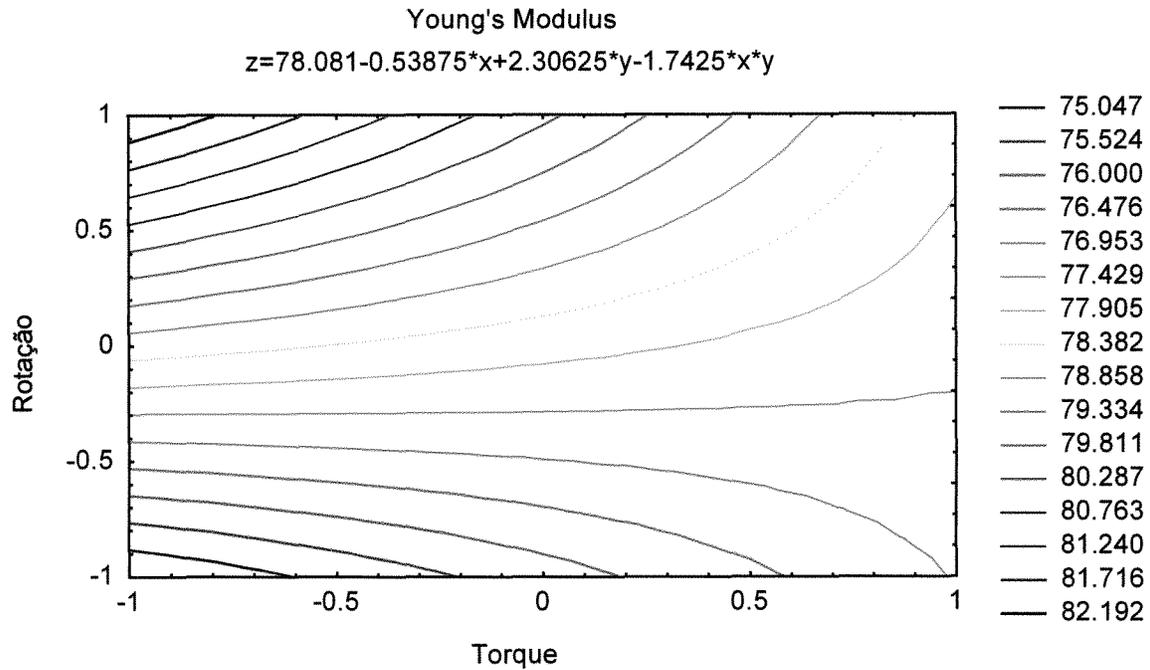


Figura 4.15 - Superfície gerada para E (Módulo de Young)

4.8.2 - Resposta do índice de fluidez:

Tabela 4.12 - ANOVA para Índice de Fluidez - Augmented STATD7

Efeitos	Soma dos quadrados	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Torque	3.836450	1	3.83645	8.22	.0351
B:Rotacao	110.558450	1	110.55845	236.79	.0000
AB	2.668050	1	2.66805	5.71	.0624
block	.025000	1	.02500	.05	.8285
Total error	2.334490	5	.46690		
<hr/>					
Total (corr.)	119.422440	9			

$R^2 = 0.980452$

$R^2(\text{adj. for d.f.}) = 0.964813$

O tratamento realizado para o índice de fluidez foi o melhor de todos, em todos os itens. Os valores de p estão bons para todas as variáveis e suas interações, o valor de $R=0,990178$ ($R^2=0,9804$) é excelente indicando uma ótima correlação entre os dados experimentais e a superfície gerada. Apesar dos valores ótimos de p, podemos verificar

tanto pela tabela dos efeitos, pelo gráfico pareto e pela superfície que o maior efeito é mesmo da rotação.

Pela superfície de resposta (Figura 4.17) este comportamento é muito claro, onde o aumento do valor da rotação para qualquer valor de torque, os valores da resposta para o índice de fluidez aumenta. Já para a variação do torque a variação na resposta do índice de fluidez não sofre grandes modificações.

Tabela 4.13 – Efeitos estimados para Índice de Fluidez - Augmented STATD7

médiage	=	15.914	+/-	0.216078
A:Torque	=	1.385	+/-	0.483166
B:Rotacao	=	7.435	+/-	0.483166
AB	=	1.155	+/-	0.483166
block	=	0.1	+/-	0.432156

Erro padrão estimado do erro total com 5 d.f. (t = 2.57141)

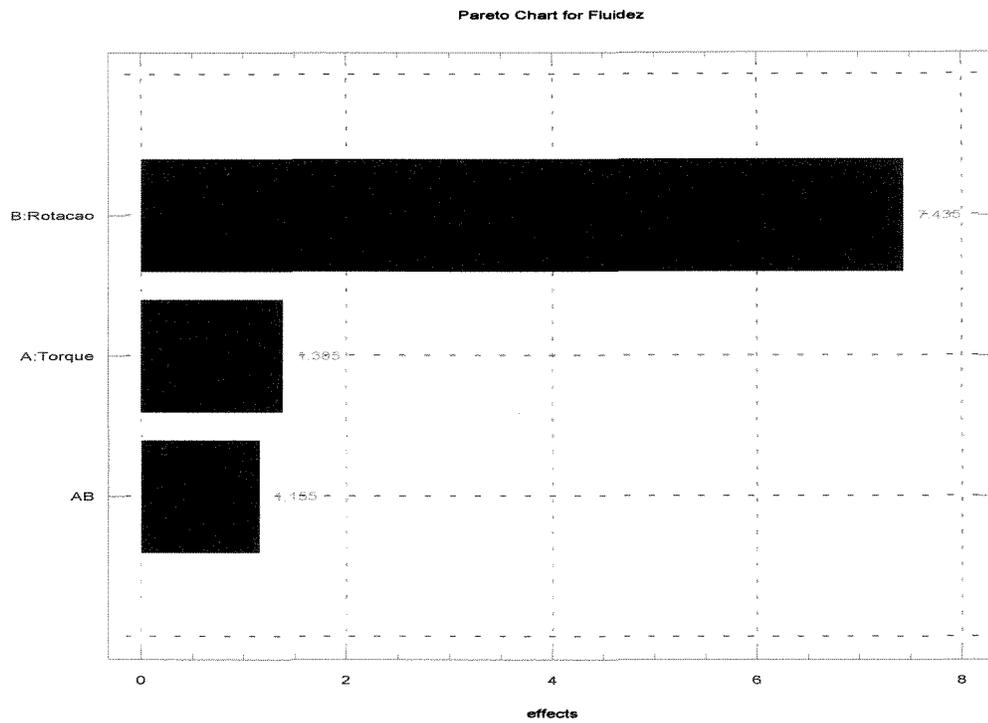


Figura 4.16.- Gráfico pareto para MFI (Índice de Fluidez).

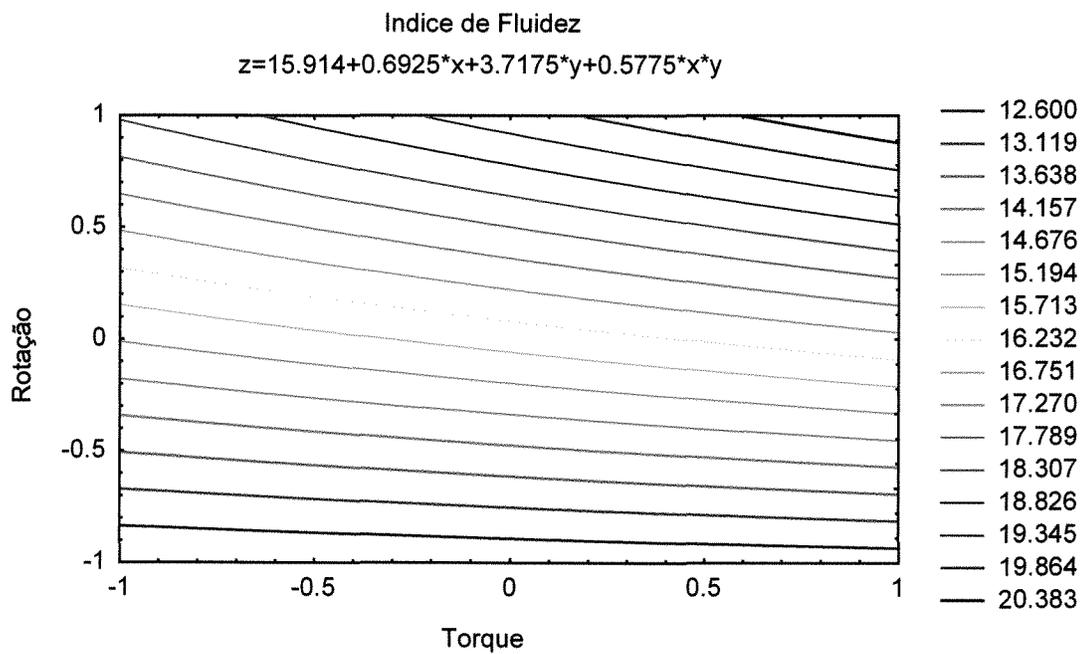


Figura 4.17 - Superfície gerada para MFI (Índice de Fluidez)

4.8.3 - Resposta de HDT (Temperatura de distorção térmica) :**Tabela 4.14** - ANOVA para HDT - Augmented STATD7

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Torque	.00000000	1	.00000000	.00	1.0000
B:Rotacao	5.44500000	1	5.44500000	6.02	.0577
AB	.72000000	1	.72000000	.80	.4223
block	.36100000	1	.36100000	.40	.5617
Total error	4.52300000	5	.90460000		
Total (corr.)	11.04900000	9			

R-squared = 0.590642

R-squared (adj. for d.f.) = 0.263155

Os dados obtidos para o tratamento estatístico da resposta de HDT foram o segundo pior, onde $R=0,768532$ ($R^2=0,5906$). Apesar do péssimo resultado do tratamento temos dois fatores que melhoram o estudo de todas as respostas estudadas, que são em primeiro lugar as pequenas variações dos dados experimentais da resposta de HDT, muito pequenas variações, e em segundo lugar o valor de p para a resposta torque ser 1, o que significa que 100% de certeza que esta variável não tem nenhuma influencia sobre a resposta de HDT, que pode ser verificado pela tabela de efeitos (Tabela 4.15) e pelo gráfico de pareto (Figura 4.18) que mostra que o torque tem efeito igual a zero.

Tabela 4.15 - Efeitos estimados para HDT - Augmented STATD7

média	=	76.29	+/-	0.300766
A:Torque	=	0	+/-	0.672533
B:Rotacao	=	1.65	+/-	0.672533
AB	=	-0.6	+/-	0.672533
block	=	-0.38	+/-	0.601531

Erro padrão estimado do erro total com 5 d.f. (t = 2.57141)

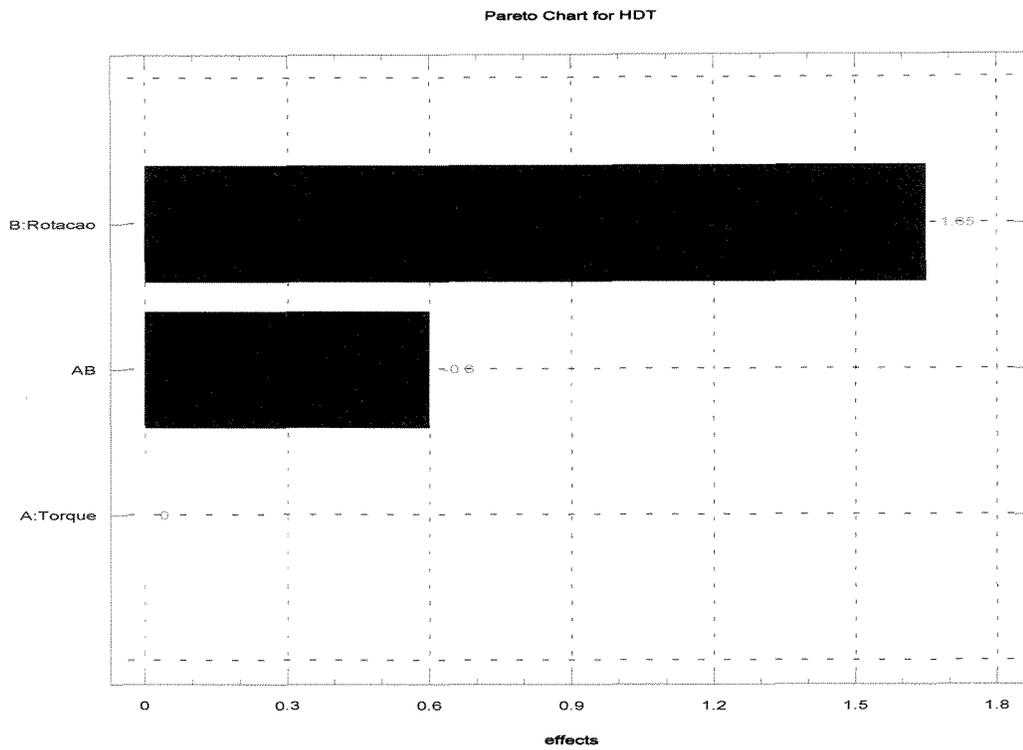


Figura 4.18.- Gráfico pareto para HDT (Temperatura de distorção térmica).

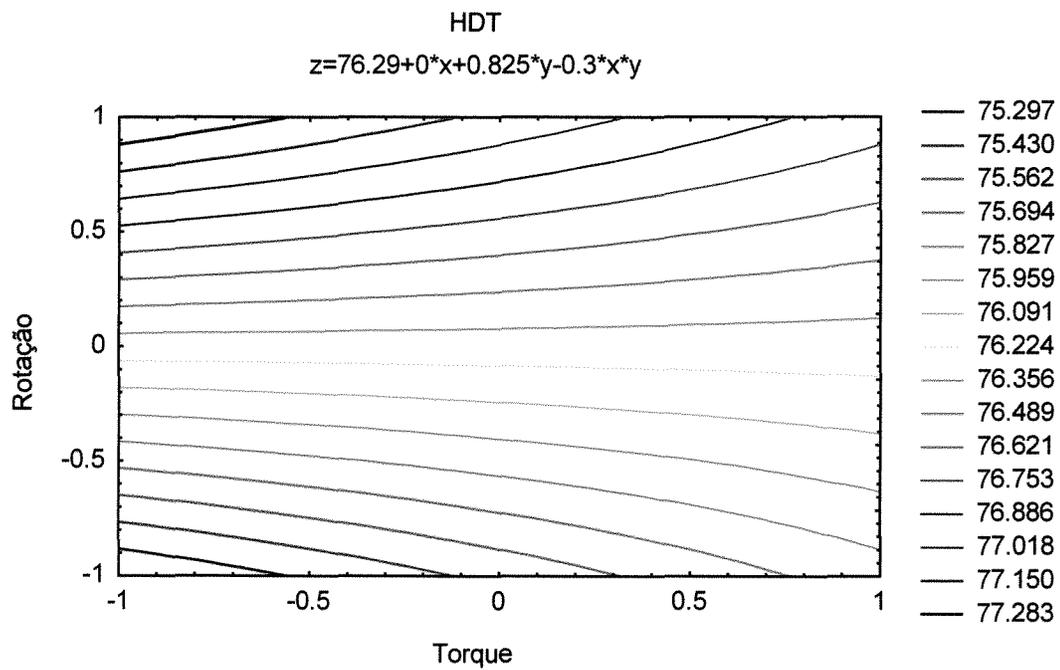


Figura 4.19 - Superfície gerada para HDT (temperatura de distorção térmica)

Apesar da superfície mostrar que com o aumento do torque em valores de rotação +1 há uma redução do valor da resposta de HDT, podemos desconsiderar o efeito do torque, uma vez que esta variação é muito pequena e insignificante, e que o torque não tem nenhum efeito sobre a resposta do sistema como mostrado pelas tabelas de ANOVA e dos efeitos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1- Conclusões

Com relação às fibras de vidro, concluiu-se que:

- As fibras de vidro tiveram seus comprimentos médios diminuídos durante as etapas de processamento do material compósito.
- A condição de processamento foi severa, causando maior quebra das fibras do que o esperado.

Com relação à matriz PET reciclado, conclui-se que:

- O tempo de secagem teve bastante influência no teor de umidade final do PET reciclado/processado.
- O tempo de secagem de 6 horas mostrou-se o mais adequado para a obtenção no teor de umidade final, enquanto 9 e 12 horas não apresentaram valores ideais de umidade final.
- Mesmo com o uso de um antioxidante no processamento do PET reciclado, houve uma redução de 8% na viscosidade intrínseca depois da extrusão, mas somente duas medidas foram feitas para cada tipo de material.
- A injeção de peças moldadas a partir de material reciclado sem a adição de fibra de vidro foi inconveniente, tendo efeito deletério nas propriedades do produto final.

Com relação ao compósito, conclui-se que:

- O compósito PET reciclado/fibras de vidro mostrou um alto valor agregado e seu reprocessamento é bastante viável, pois as propriedades físico-mecânicas do material processado foram satisfatórias, podendo ser usado para várias aplicações onde estas propriedades são desejadas.

- As propriedades finais do material processado dependeram das características finais da matriz polimérica e das fibras de vidro.
- Os valores do módulo de tensão Young aumentaram para todos os compósitos de PET reciclado/fibras de vidro comparados com as amostras de PET reciclado sem a adição de fibra de vidro em 2,5 vezes.
- Observou-se uma forte redução na relação de aspecto das fibras (L/D), como pode ser observado nos histogramas de distribuição de tamanho do comprimento de fibra, para todas as condições experimentais de extrusão e processo de granulação. O comprimento de fibra fornecido estava por volta de 4.5 mm dando uma relação de L/D por volta de 400, enquanto depois do processo de extrusão e granulação, onde o maior comprimento de fibra encontrado não foi maior que 1mm ($L/D \sim 90$). Para a condição experimental 3 (200 rpm e 40% torque) apresentaram a maior quantidade (12%) de fibras pequenas abaixo de 0,1 mm de comprimento.
- Pelo planejamento experimental, analisando todos os tratamentos juntos, conclui-se que para se obter os maiores valores de resposta de Módulo de Young, índice de fluidez e HDT, deve-se trabalhar na condição de maior rotação(200 rpm) e podendo-se desconsiderar o efeito do torque, uma vez que este efeito é muito pequeno e insignificante

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo da influência da alimentação lateral de fibra de vidro em um extrusora dupla rosca com elementos dispersivos em compósitos de PET reciclado.

Justificativa: Minimizar a redução na razão de aspecto das fibras (L/D) pois as propriedades finais do material processado reforçado dependem principalmente da característica das fibras de vidro.

- Estudo da cristalização e morfologia, através de difração de raio -X e microscopia eletrônica, e do comportamento reológico no compósito obtido por extrusão – PET reciclado / Fibra de vidro com adição de agentes nucleantes.

Justificativa: Tendo o referido compósito apresentado bons resultados nas propriedades mecânicas realizadas neste trabalho, torna-se de fundamental importância informações sobre a quantidade, o tamanho e a distribuição das áreas cristalinas pois determinam muitas das propriedades físicas dos polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEPET, Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET, www.abepet.com, acessado em agosto de 2003.
- ANUÁRIO brasileiro do plástico 1996. Plástico Moderno. São Paulo. p. 19-20. Fevereiro de 1996.
- ARAÚJO, Márcia Sílvia – Estudo da ação de ácido benzóico na morfologia das fibras de PET e da influência de sua concentração na difusão de corantes dispersos. Dissertação de Mestrado. São Carlos, Universidade Federal. 1994. 127 p.
- BILLMEYER JR, Fred W. – Ciencia de los polímeros. Trad. de R. Areal Guerra. Editorial Reverte. Barcelona, 1995. 591p.
- BONELLI, Cláudia Maria Chagas – Recuperação secundária de plásticos provenientes de resíduos sólidos do Rio de Janeiro. Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1993. 139p.
- CALLISTER, W. D., An Introduction to Materials Science & Engineering, cap. 7., Wiley, 5ª Ed., N.York, 2000.
- CARVALHO, Gizilene M. – Correlação entre cristalinidade, propriedades de transporte e algumas bandas do espectro de infravermelho de filmes de PET. Dissertação de Mestrado. São Carlos, Universidade Federal, 1995. 137p.
- CANTWELL, W. J., The fracture behavior of glass fiber/recycled PET composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 18, N.4 ,373-387, 1999
- CEMPRE informa. Boletim do Compromisso Empresarial para a Reciclagem. Número 23. Junho de 1995.
- CHIVACCI, Paolo – Introducción al mundo del PET soplado. PET/PEN. N.1. p. 22-26. Outubro de 1994.
- DIAS, M. L., et al., Plastic Waste Issues- Recycling of (PET) Bottles. A case study., Int. WEDPLA '98, Unicamp, Campinas, 15-20 Nov. 1998. p.8
- DÉSPOSITO, L.; KOENING, J. L. – Application of Fourier transformed infrared spectroscopy to the study of semicrystalline polymers: poly (ethylene teraphthalate). Journal of Polymer Science: Polymer Physics. Edition EUA. v.14 p.1731-1741. 1976.

EHRIG, Raymond J.- *Plastics recycling, products and processes* – Hanser Publishers, Nova Iorque, 1992. 289 p.

FURTADO, Marcelo Rijo – *Eletroeletrônica importa e amplia uso do plástico. Plástico Moderno*. São Paulo. p. 14 – 21. Março de 1995

FANN, D. M.; HUANG,S. K.; LEE, J. Y., Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. Topographic study on thermal crystallinity of the injection molded recycled PET. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(1996), 261-271.

FOLKES, M. J. - *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. Research Studies Press, Chichester, 1992.

GARCIA. E.C. E.; COLTRO, L. *Reciclagem de embalagens de PET no Brasil – Uma visão segundo a metodologia de análise de ciclo de vida – ACV, 6º ABPOL, Gramado (RS), 1820-23, Novembro, 2001.*

GRIFF, A. L. –“*Plastics Extrusion Operating Manual*”, Edison Tech. Services, Bethesda (Maryland-EUA), 1995.

HAGE Jr.,E. “*Apostila – compósitos e blendas poliméricas*”. Campinas, 1989, 203 p.

HAGE JR, E.; SOUSA,J. A.; - *Extrusão de Termoplástico – Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos*. São Carlos, 2003.

HULL, D.; CLYNE, T. W. - “*An Introduction to Composite Materials*”, 2 edition, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1996).

JABARIN, S.A. – *Crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)*. *Polymer Engineering and Science*. EUA. v.29. n.18. p. 1259-1264. 1989.

LA MANTIA, Francesco Paolo – *Techniques and problems in plastics recycling*. Macplas international. P. 53-47. 1990. Número 01267 do Ecodata.

LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. – *Avaliação do Desempenho Mecânico de Compósitos Poliméricos de PP/FV Compatibilizadas com PP-g-MAH*, Proc. 14th Brazilian Congresso n Materials Engng & Sci, pp. 23501-23512, 2000.

MALLICK, P. K.; DEKKER, M. - *Fiber Reinforced Composites*, New York, 1998.

MANCINI, Sandro Donnimi – *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. Tese em Ciência e Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do São Carlos. São Carlos, 1996. 191p.

MANO, Eloísa Biasotto – Introdução a polímeros. Editora Edgard Blucher. 111p. São Paulo, 1985.

NOVAES, Washington – Lixo venoso. Suplemento da Revista Ciência Hoje. Volume 16, número 93. p. 3-8. Agosto de 1993.

PASCUET, N. S.; MURATA, L. T.; ALCÂNTARA, M.R.S.; Nunes, M.C.D. – Avaliação da qualidade de embalagens para medicamentos nos últimos 10 anos. Racine. São Paulo. Ano VI, nº 33. Jul/Ago 1996.

PEDROSO, ANDREÁ G: Reciclagem de Poliamida 6 reforçada com fibra de vidro, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 92 p.. Tese de mestrado.

PLÁSTICO MODERNO – Reciclagem – novo sistema livra o PET de qualquer impureza – setembro de 2002 – nº 335.

PLASTIVIDA – novembro - ano 7- nº 79 - - 2002.

PLASTIVIDA – Reciclagem de materiais plásticos: necessidade e vantagens; O plástico melhorou muito a qualidade de vida e do meio ambiente, 1999.

RABELLO, M. S; BARROS, L. A., Degradação ambiental de Compósitos de Polipropileno Contendo Linhas de Solda. Anais do 13º Cbecimat, Curitiba, 1998.

RANDY, B.; RABEK, J. F. – Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: principles and applications. Londres. John Wiley & Sons. 1975. 573p.

RODRIGUES, Ferdinand – Principles of polymer systems. Editora McGraw-Hill. Nova Iorque, 1970. 560 p.

SOLARI, C. – PET – Poli (tereftalato de etileno): Tecnologia – usos – reciclado – perspectivas. PET/PEN; Argentina, nº 33. Out/1995.

SMITH, F. S.; STEWARD, R.D. – The crystallization of oriented poly (ethylene terephthalate). Polymer. EUA. V. 15. P. 283-286. Maio de 1974.

SINO, Maria Aparecida de – Reciclagem: PET abre o leque para novos usos. *Plástico Moderno*. P. 8-20. Abril de 2003.

SOUSA, J. A.; CINTRA, J. - *Compósitos termoplásticos – Aperfeiçoamento em Tencologia de Plásticos*. São Carlos, 2003.

TORRES, N.; ROBIN, J.; J., BOUTEVIN, B., Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection moulding, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 2075-2080.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. – “Principles of Polymer Processing”, Wiley-Interscience Publi. New York, 1979.

UNIDO – UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. *Advances in Materials Technology Monitor*. Volume 2, nº 4. Viena, 1995. 80 p.

VELASCO, J. I.; ARENCO, D. - The Influence of Injection-Molding Variables and Nucleating Additives on Thermal and Mechanical Properties of Short Glass Fiber/PET Composites, *Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 15—July 2002

VILHENA, T; HEMAIS, C.A., *Recuperação de Rejeitos Plásticos no Brasil, Alguns Aspectos Econômicos*, anais do 3º ABPOL, R. Janeiro, pp. 1179-1182, Novembro/1995

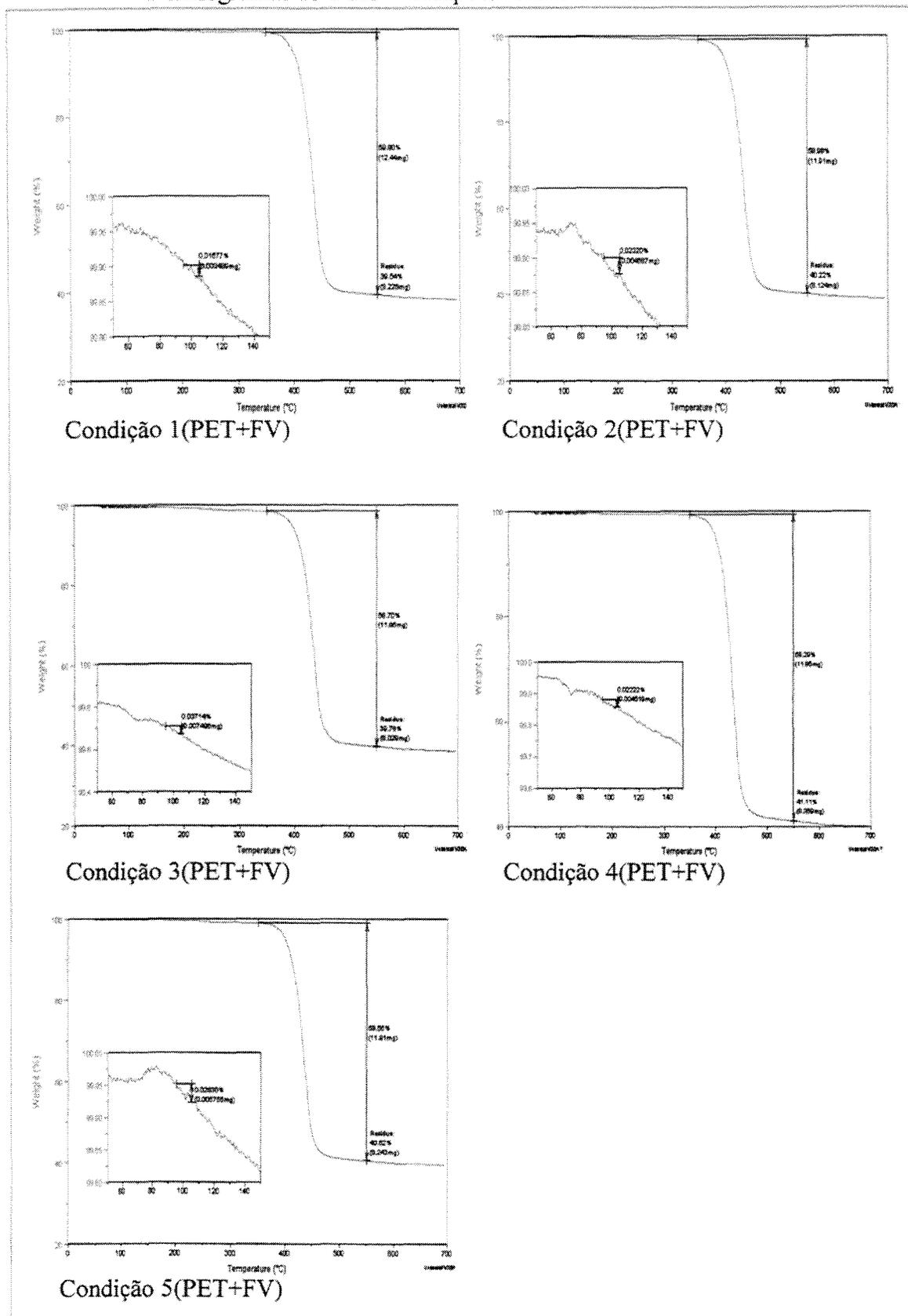
WOLPER, Vladimir M. – *Reciclado químico de plásticos*. *PET/PEN*. nº1 . p.27-29. Outubro de 1994.

WOODS, Jon B. – *Actualización técnica y de mercado para las botellas de PET moldeadas por extrusión-soplado*. *PET/PEN*. n.2. p. 14-17. Maio de 1995.

YANG, K. S. et al – Solubility and esterification kinetics of terephthalic acid in ethylene glycol III the effects of functional groups. *Journal of Applied Polymer Science*. EUA. v. 60. P.1033-1039. 1996.

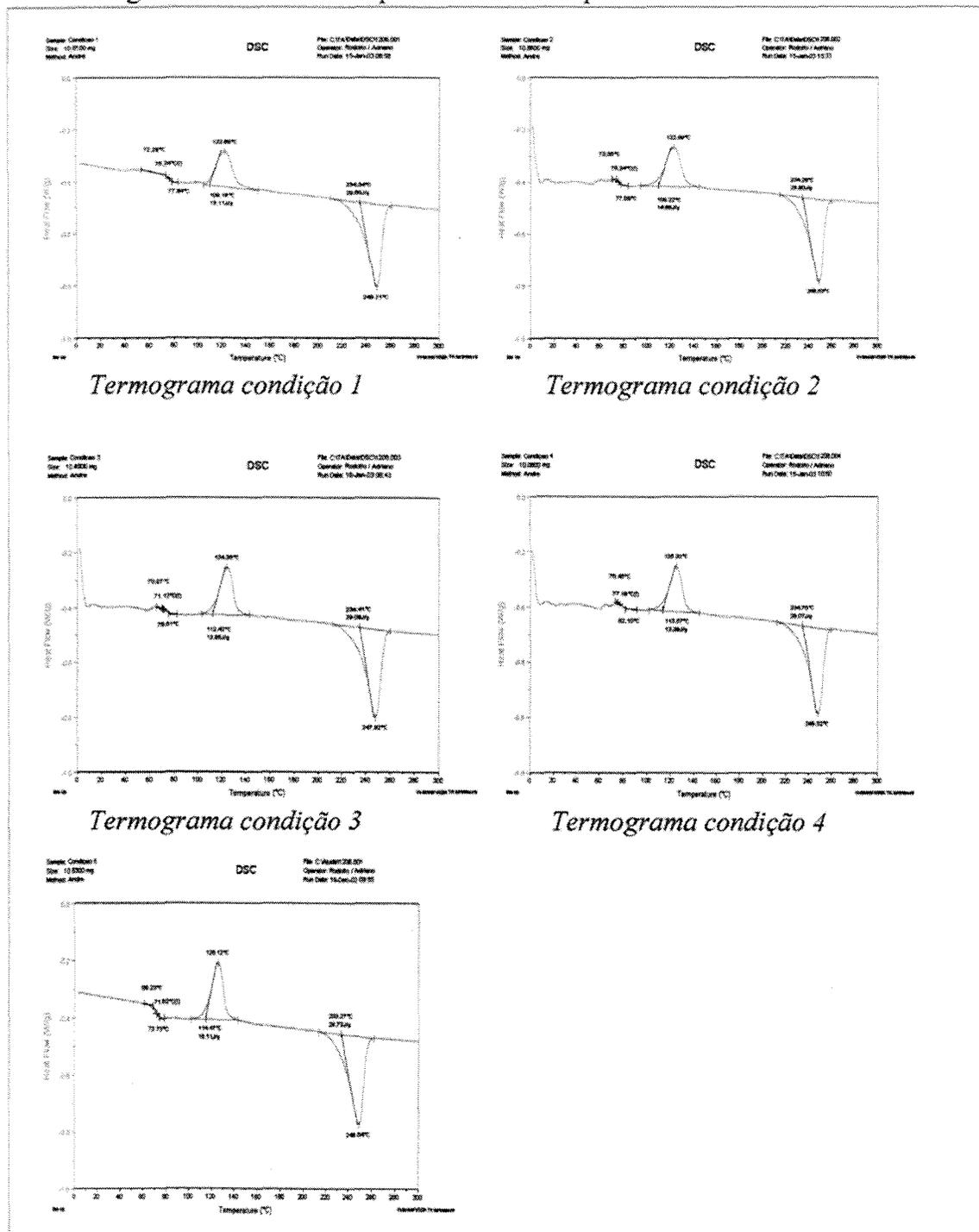
APÊNDICE 1

Termogramas de TGA – Compósitos de PET + fibra de vidro



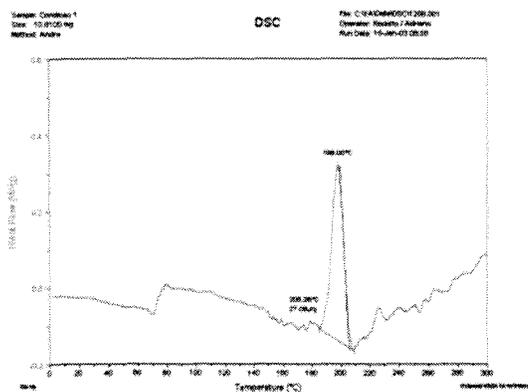
APÊNDICE 2

Termogramas de DSC – 1º aquecimento – Compósitos de PET + fibra de vidro

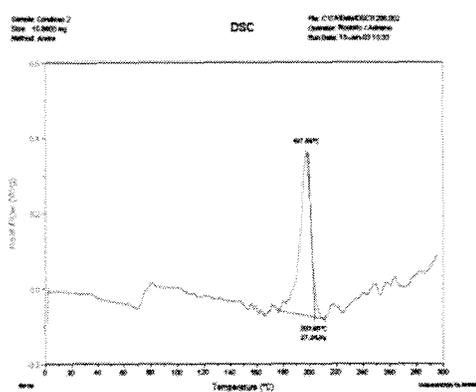


APÊNDICE 3

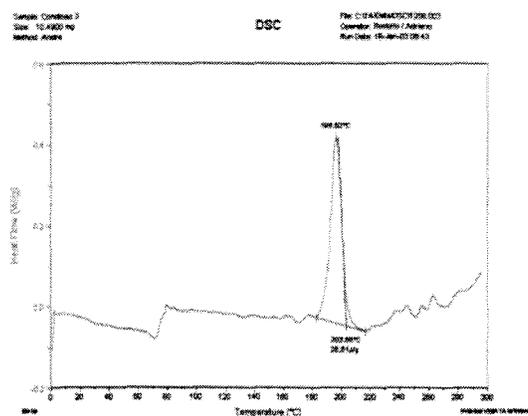
Termogramas de DSC – Resfriamento – Compósitos de PET + fibra de vidro



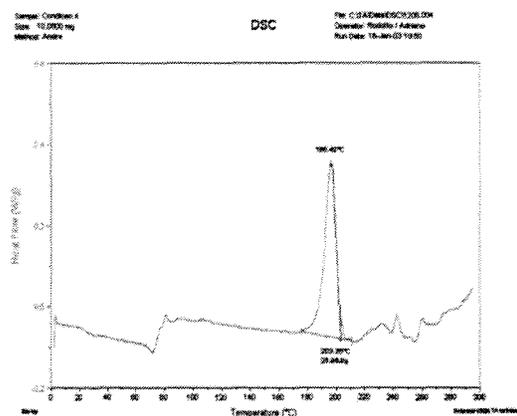
Termograma condição 1



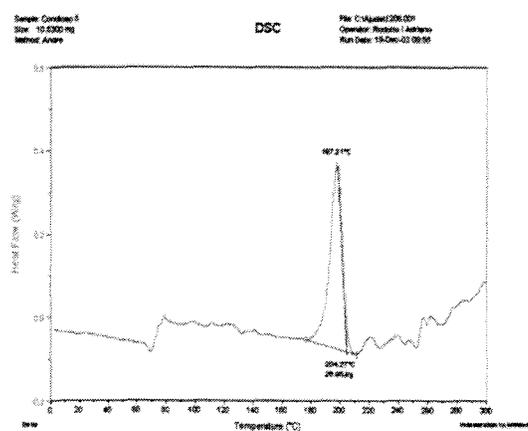
Termograma condição 2



Termograma condição 3



Termograma condição 4



Termograma condição 5

APÊNDICE 4

Termogramas de DSC – 2^o aquecimento – Compósitos de PET + fibra de vidro

