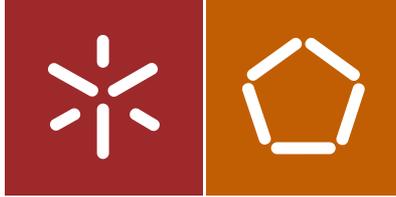


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Paula Teixeira Martins

Adequabilidade do processo de moldação rotacional para o processamento de Poli (tereftalato de etileno) reciclado



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Paula Teixeira Martins

Adequabilidade do processo de moldação
rotacional para o processamento de Poli
(tereftalato de etileno) reciclado

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Carla Isabel Martins

DECLARAÇÃO

Nome: Ana Paula Teixeira Martins

Endereço eletrónico: aptm_1@hotmail.com

Telefone: 915328076

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14161203

Título da dissertação: Adequabilidade do processo de moldação rotacional para o processamento de Poli (tereftalato de etileno) reciclado

Orientadores:

Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia Martins

Ano de conclusão: 2016

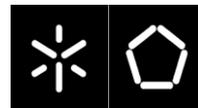
Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:



Agradecimentos

Com a conclusão desta dissertação não posso deixar de agradecer a todos aqueles que se cruzaram comigo nesta etapa e apoiaram as minhas decisões ao longo deste percurso.

À minha orientadora, Professora Doutora Carla Martins o meu reconhecimento pelo auxílio e entusiasmo mostrado ao longo de todo o projeto, com o objetivo de me impulsionar na tomada de decisões mais corretas para a conclusão desta formação académica.

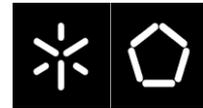
Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros e ao Engenheiro Ângelo Rodrigues pelo tempo dispensado no auxílio do processamento e por toda a disponibilidade na explicação do funcionamento de algumas técnicas.

À empresa ECOIBÉRIA – Reciclados Ibéricos, S. A., pelo fornecimento das matérias-primas em estudo.

A toda a minha família pelo encorajamento prestado em toda a minha formação académica, mas principalmente aos meus pais que sempre lutaram para possibilitar a minha formação e para me proporcionar um futuro melhor.

Aos meus amigos, que sempre estiveram disponíveis com uma palavra de apoio.

A todos um sincero e grande obrigada!



Resumo

As embalagens de bebidas em plástico fazem parte do nosso cotidiano, uma vez que são utilizadas em grande escala pelo consumidor. A sua vida útil muito curta e o rápido descarte proporcionam um elevado número de resíduos pós consumo, desencadeando graves problemas ambientais.

As soluções que atualmente existem para o tratamento de resíduos pós consumo são a reciclagem, a deposição em aterros sanitários e a valorização energética. A reciclagem surge como a principal e a melhor solução para reduzir os resíduos de plástico, sendo a reciclagem mecânica o mecanismo mais utilizado. A reciclagem mecânica envolve diferentes etapas ao longo do processo, tais como a recolha dos resíduos, a separação e triagem dos vários tipos de plástico, a lavagem e secagem, e por último, a produção de plástico em forma de grânulos ou em floco.

O presente trabalho visa o estudo da adequabilidade do processo de moldação rotacional para diferentes materiais de Poli(tereftalato de etileno) obtidos ao longo do processo de reciclagem mecânica. Pretende-se reaproveitar resíduos sem valor comercial, designados de subprodutos, de forma a originar artigos rotomoldados com propriedades satisfatórias para uma possível aplicação.

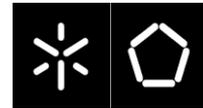
Este processo adequa-se a estas matérias-primas, devido à existência de contaminantes metálicos, não sendo necessária uma etapa de remoção destas partículas, enquanto que pela técnica de moldação por injeção ou extrusão tal seria inevitável, alterando a composição dos materiais.

O processamento por moldação rotacional efetuou-se para todas as matérias-primas, sendo analisado o tipo de arrefecimento durante o processamento das peças, observando-se a alteração da estrutura destas. O arrefecimento a água conduz a ciclos mais curtos e evita a possibilidade de degradação dos materiais durante o ciclo. Os produtos apresentam menor percentagem de cristalinidade observando-se o aumento da resistência ao impacto em comparação com o arrefecimento a ar.

Este trabalho permitiu concluir que é possível processar RPET por moldação rotacional obtendo-se peças com características estéticas diferenciadas. Dependendo da aplicação final é possível obter peças transparentes através do arrefecimento a água e peças opacas quando utilizado o arrefecimento a ar.

O arrefecimento a água é benéfico para as características finais das peças, principalmente para resistência ao impacto.

Palavras-chave: Poli (tereftalato de etileno), Reciclagem, Moldação rotacional, Tipos de arrefecimento



Abstract

The packings of drinks in plastic are part of our daily lives, once they are used in great scale by the consumer. Its very short life and the fast disposal provide a high number of post-consumer waste, triggering serious environmental problems.

The solutions that currently exist for the treatment of post-consumer waste are recycling, disposal in landfills and energy recovery. The recycling appears as the main and the best solution to reduce the residues of plastic, being the mechanical recycling the mechanism more used. The mechanical recycling involves different stages along the process, such as it collects it of the residues, he separation and selection of the several types of plastic, the wash and drying, and last, the production of plastic in form of granules or in flake.

The present work seeks the study of the suitability of the process of rotational molding for different materials of Poly (ethylene terephthalate) obtained along the process of mechanical recycling.

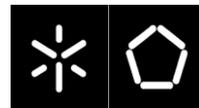
It is intended to reusing waste without commercial value, designated residues without commercial value, designated of by-products, in way to originate moulded articles with satisfactory properties for a possible application.

This process is suitable for these materials, due to the presence of metal contaminants, a removal step is not necessary these particles, while the injection molding technique or extrusion would be inevitable, changing the composition of the materials.

The processing by rotational moulding occurred for all of the raw materials, being analysed the cooling type during the processing of the pieces, being observed the alteration of the structure of these. The cooling water leads to shorter cycles and avoids the possibility of material deterioration during the cycle. The product has a lower percentage of crystallinity by observing the increase in impact resistance compared with air cooling.

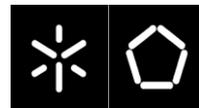
This study concluded that it is possible to process RPET by rotational molding obtaining pieces with different aesthetic characteristics. Depending on the final application it is air. The cooling water is beneficial to the final characteristics of the parts, especially for the impact resistance.

Key words: Poly (ethylene terephthalate), Recycling, Rotational molding, Cooling types.

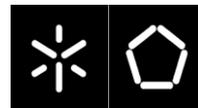


ÍNDICE

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xiii
Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xvii
Capítulo I – Introdução	1
1. Enquadramento	3
2. Motivação	4
3. Objetivos e planeamento do trabalho	5
4. Organização da Dissertação	5
Capítulo II- Revisão Bibliográfica	9
1. Reciclagem do Poli (tereftalato de etileno)	11
2. Propriedades e aplicações do PET e RPET	21
3. Moldação rotacional	27
Capítulo III- Parte Experimental	31
1. Matérias-primas	33
2. Caraterização das matérias-primas	37
2.1 Análise de impurezas	37
2.2 Caraterização térmica	40
2.2.1 Análise termogravimétrica	40
2.2.2 Análise da Calorimetria Diferencial de Varrimento	41
2.3 Medição do Índice de Fluidez	44
2.4 Medição da massa volúmica	44
2.5 Medição do teor de humidade	45
2.6 Caraterização química/ estrutural por FTIR	46

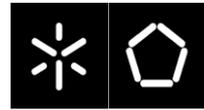


3.	Processamento dos materiais por moldação rotacional.....	47
3.1	Estudos preliminares sobre a processabilidade dos materiais por moldação rotacional	49
3.1.1	Otimização da quantidade de material.....	49
3.1.2	Otimização da temperatura interior do ar no molde	50
3.1.3	Condições finais de processamento.....	51
3.2	Caraterização das peças rotomoldadas.....	53
Capítulo IV - Apresentação e Discussão de Resultados		55
1.	Caraterização das matérias-primas.....	57
1.1	Análise de impurezas	57
1.2	Índice de fluidez	59
1.3	Propriedades térmicas e estruturais.....	60
1.4	Massa volúmica	65
1.5	Teor de humidade.....	66
2.	Caraterização pormenorizada do PET 2000.....	68
3.	Processamento de peças por moldação rotacional	79
3.1	Análise pormenorizada das peças rotomoldadas.....	84
3.2	Caraterização das propriedades das peças rotomoldadas.....	89
Capítulo V- Conclusão.....		95
Propostas para trabalhos futuros		99
Referências Bibliográficas		101
Anexos.....		111
	Anexo 1 – Restantes curvas de degradação obtidas no TGA.....	112
	Anexo 2 – Restantes curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento.....	116
	Anexo 3 – Restantes espectros de FTIR.....	119
	Anexo 4 – Restantes curvas de DSC das peças arrefecidas a ar	130
	Anexo 5 – Restantes curvas de DSC das peças arrefecidas a água	133

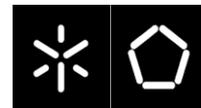


Lista de Símbolos e Abreviaturas

DEP	Departamento de Engenharia de Polímeros
DMT	Dimetil éster do ácido tereftálico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
EG	Etileno glicol
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espetroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IV	Infravermelho
MFI	Índice de Fluidez
ML	Perda de massa
OIT	Tempo de indução à oxidação
PA	Poliamida
PE HD	Polietileno de Alta Densidade
PE LD	Polietileno de Baixa Densidade
PE	Polietileno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PIAT	Pico de temperatura do ar interior no molde
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinilo)
RPET	Poli (tereftalato de etileno) Reciclado
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SSP	Polimerização no estado sólido
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
T_g	Temperatura de transição vítrea



TGA	Análise termogravimétrica ou análise de termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão
TPA	Ácido tereftálico
ΔH	Entalpia
ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio
ΔH_m	Entalpia de fusão
χ_c	Grau de cristalinidade



Índice de Figuras

Figura 1. Fluxograma representativo das etapas do projeto.	6
Figura 2. Aplicações de PET	21
Figura 3. Valores de DSC dos diversos materiais em estudo	24
Figura 4. Comportamento térmico das misturas de PET virgem e reciclado. A: Durante a etapa de aquecimento; B: Durante a etapa de cristalização	25
Figura 5. Produtos produzidos através de RPET	26
Figura 6. Janela de monitorização do processo de moldação rotacional.	27
Figura 7. Comportamento da temperatura do ar no interior do molde	28
Figura 8. Etapas da recolha das matérias-primas em estudo: 4. PET 2209 e PET 2509, 5. PET 2609, 6. PET 9910 e 8. PET 2000	34
Figura 9. Representação esquemática do método da estufa.....	39
Figura 10. Curva típica de TGA	41
Figura 11. Ensaio de DSC efetuado a uma amostra de PET no estado amorfo; 1- Temperatura de transição vítrea; 2- Cristalização; 3- Fusão	42
Figura 12. Máquina de moldação rotacional laboratorial do DEP.....	47
Figura 13. A- Molde utilizado no processamento por moldação rotacional; B- Dimensões das peças processadas.	48
Figura 14. Otimização da massa das peças no material virgem.	49
Figura 15. A- PET 2000 com as dimensões de origem; B- PET 2000 micronizado.....	50
Figura 16. Otimização do PIAT das peças do material virgem.	51
Figura 17. Dimensões dos provetes das peças rotomoldadas.....	54
Figura 18. A- Amostra de PET; B- Amostra de PVC; C- Amostra de poliolefinas; D- Amostra de metal.....	57
Figura 19. Quantificação das partículas de metal, poliolefinas e PVC.....	58
Figura 20. Valores do índice de fluidez das distintas matérias-primas.	59
Figura 21. Curvas de TGA das diversas matérias-primas.	61
Figura 22. Curva de TGA do PET 2609.....	62

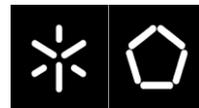


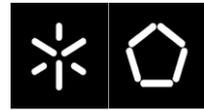
Figura 23. Traços de DSC obtidos no segundo varrimento.	63
Figura 24. Traço de DSC do PET 2609.....	65
Figura 25. Massa volúmica medida das diversas matérias-primas.....	66
Figura 26. Teor de humidade das matérias-primas em estudo.	67
Figura 27. Aspeto visual da amostragem de 100g de PET 2000.	68
Figura 28. Espetro de FTIR de A3 com as bandas caraterísticas assinaladas.....	71
Figura 29. Espetro de FTIR de A6, com as bandas caraterísticas assinaladas.....	72
Figura 30. Espetro de FTIR de A2, com as bandas caraterísticas assinaladas.	73
Figura 31. Estrutura química da unidade repetitiva de PET.	74
Figura 32. Traços de DSC referentes ao 1º varrimento dos materiais de A1 a A11.	76
Figura 33. Traços de DSC referente ao 2º varrimento dos materiais de A1 a A11.....	77
Figura 34. Perfil de temperaturas registadas no processamento de uma peça de PET 2000 arrefecida água.....	79
Figura 35. Temperatura do ar no interior do molde a diferentes condições de arrefecimento na peça de PET 2000.	80
Figura 36. Aspeto visual da peça de PET 2000 com variação do arrefecimento	81
Figura 37. Peças rotomoldadas em PET 1605 (virgem em grânulos).....	84
Figura 38. Peças rotomoldadas em PET 2000 (reciclado em floco).....	85
Figura 39. Peças rotomoldadas em PET 9910 (reciclado em floco).	85
Figura 40. Peças rotomoldadas em PET 2609 (reciclado em floco).....	86
Figura 41. Peças rotomoldadas em PET 2509 (reciclado em floco).....	87
Figura 42. Peças rotomoldadas em PET 2209 (reciclado em floco).....	87
Figura 43. Curvas de DSC das peças. A: Arrefecidas a ar; B:Arrefecidas a água.	89
Figura 44. Massa volúmica das peças rotomoldadas arrefecidas a ar e água.	91
Figura 45. Efeito dos tipos de arrefecimento na resistência ao impacto das peças rotomoldadas.	92



Índice de Tabelas

Tabela I. Requisitos mínimos para a processabilidade dos flocos de RPET	19
Tabela II. Propriedade do PET	22
Tabela III: Principais propriedades do PET 2000.	35
Tabela IV. Aspeto visual das amostras de PET virgem e reciclado	36
Tabela V: Condições do ensaio da queima das matérias-primas.	37
Tabela VI: Pontos de fusão dos contaminantes de RPET	38
Tabela VII. Condições utilizadas para os ensaios de TGA.	40
Tabela VIII. Condições utilizadas para os ensaios de DSC.	42
Tabela IX. Condições utilizadas para a medição do índice de fluidez.	44
Tabela X. Condições de processamento.....	52
Tabela XI. Condições utilizadas para os ensaios de DSC.	53
Tabela XII: Temperatura de degradação das várias matérias-primas.....	61
Tabela XIII: Dados resultantes do segundo varrimento dos ensaios de DSC aos diversos tipos de PET.	64
Tabela XIV: Valores da percentagem das amostragens de PET 2000.....	70
Tabela XV: Bandas de absorção típicas do PET.....	74
Tabela XVI. Dados resultantes da massa volúmica dos materiais de A1 a A11.....	75
Tabela XVII: Dados resultantes dos ensaios de DSC referentes do 2º varrimento dos materiais A1 a A11.	78
Tabela XVIII: Aspeto visual das peças rotomoldadas arrefecidas a água e ar.....	83
Tabela XIX. Dados resultantes do ensaio de DSC para as peças arrefecidas a ar.	90
Tabela XX. Dados resultantes do ensaio de DSC para as peças arrefecidas a água.....	90

Capítulo I – Introdução



1. Enquadramento

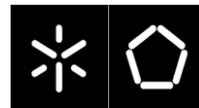
O Poli (tereftalato de etileno) (PET) é um dos polímeros sintéticos mais utilizados devido ao leque variado de aplicações em que pode ser utilizado. A procura global de PET passou de 6 M Ton no ano de 2000 para 12 M Ton em 2010. Esta tendência manter-se-á, com um crescimento médio anual de 6.4%, o que levará à utilização de 23 M Ton em 2020 [1].

Devido à elevada versatilidade deste polímero de engenharia, o PET, tem como principais aplicações o fabrico de fibras têxteis e a produção de garrafas de plástico para bebidas, tais como água, sumos, bebidas não alcoólicas, etc. Principalmente as garrafas de PET têm um ciclo de vida curto, sendo rapidamente descartadas no sistema de resíduos urbanos, após consumo. A acumulação destes resíduos e a consciência que o PET pode ser recuperado e reutilizado levou à procura de processos de reciclagem do mesmo [2].

Em Portugal no ano de 2015 foram retomadas 54K Ton de plástico da recolha seletiva, sendo que 36% destas retomas são referentes aos materiais de PEAD. Os plásticos mistos (conjunto de embalagens de plástico (p.e.: copos de iogurte sólido, pacotes de massas, manteigas, etc) que pelas suas características não eram anteriormente encaminhados para reciclagem pela natureza das embalagens) representaram cerca de 41% do total de material plástico retomado em 2015 enquanto o PET representou 22% do total de material plástico retomado em 2015 [3,4]. A retoma do PET ocorre essencialmente através das empresas *ECOIBÉRIA* e *Evértis Ibérica*, que retomaram em 2015, 12.078 Ton [4].

A reciclagem dos resíduos pós-consumo ocorre por reciclagem mecânica ou reciclagem química, sendo a primeira a mais utilizada. A reciclagem mecânica envolve várias fases ao longo da operação, iniciando-se com a recolha dos resíduos, passando pela triagem dos diferentes tipos de plásticos, a lavagem para retirar a sujidade e restos de conteúdo e valorização, terminando na produção de plástico granulado ou em floco (flake) [2].

O contexto deste projeto é a procura de novas aplicações para os materiais reciclados que a empresa produz. Devido aos diferentes graus de contaminação e ao tipo de contaminantes que podem surgir



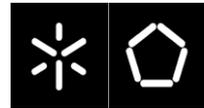
(metálicos, PVC, PE, etc) a moldação rotacional é vista como uma das soluções a seguir para a transformação destes materiais.

Este projeto incide na processabilidade do RPET através da moldação rotacional. Uma entidade especializada na reciclagem de resíduos plásticos, forneceu seis materiais de PET, dois deles de pós-consumo (PET 2000 e PET 9109, onde apenas o último não contém a etapa final da reciclagem mecânica, a detecção de metais), três subprodutos (PET 2609, PET 2509 e PET 2209, retirados em diferentes fases do processo de reciclagem, etapa de crivagem, secagem e lavagem, respetivamente) e um outro, o PET virgem (PET 1605), sem qualquer percentagem de reciclado.

2. Motivação

Na literatura existem diversos estudos relativamente à temática da reciclagem do PET, onde é explicado todo o processo de reciclagem, bem como a análise da síntese do material, o seu reprocessamento e aplicações mais relevantes. Também a contaminação presente nos resíduos de PET pós-consumo têm sido estudada, de modo a identificar os principais contaminantes e os efeitos que estes causam nas propriedades do material reciclado.

Este projeto procura encontrar novas soluções para os subprodutos recolhidos ao longo das diferentes fases de reciclagem mecânica, tornando-os uteis e utilizáveis, obtendo valor comercial. Também inova-se neste trabalho pela utilização do polímero PET na técnica de moldação rotacional, atividade que nunca antes foi utilizada, devido aos longos tempos de ciclo do processo e possível degradação da matéria-prima.



3. Objetivos e planeamento do trabalho

O objetivo deste estudo centra-se na transformação de resíduos de PET através da técnica de moldação rotacional. Este estudo inicia-se com a (i) caracterização das matérias-primas fornecidas em termos reológicos, térmicos e físicos; Segue-se a (ii) processabilidade dos vários tipos de RPET fornecidos.

Quanto à processabilidade destes materiais por moldação rotacional realiza-se (iii) a otimização da janela operatória por moldação rotacional; de seguida (iv) a caracterização física, ótica/morfológica e mecânica dos produtos obtidos, e, por último, (v) a comparação das propriedades do RPET com o PET Virgem.

4. Organização da Dissertação

Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrativo do trabalho realizado, resumindo as principais tarefas realizadas para a concretização do trabalho, contabilizando as diferentes técnicas de processamento e de caracterização utilizadas.

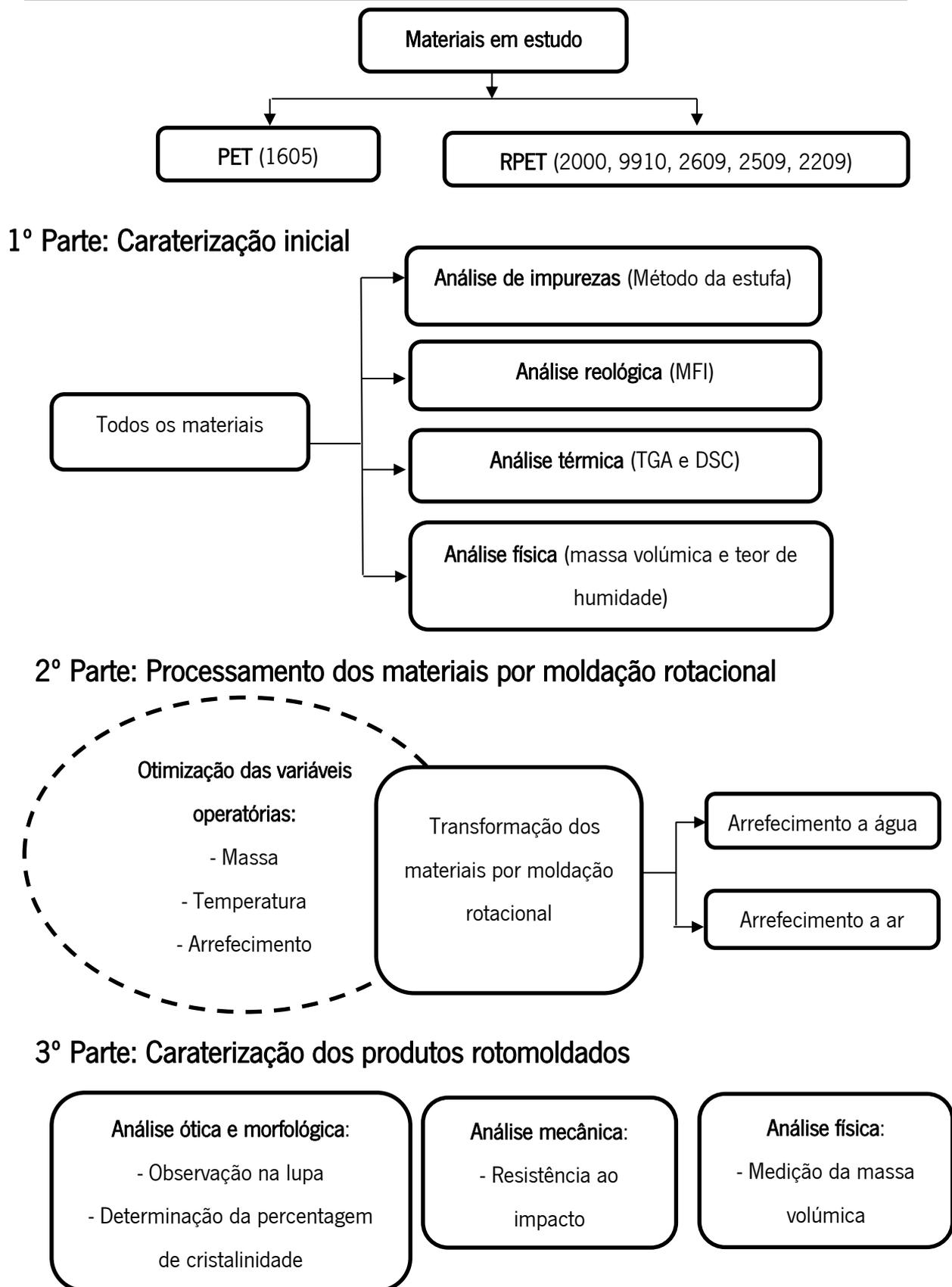
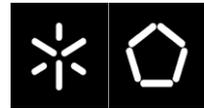
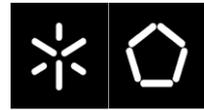


Figura 1. Fluxograma representativo das etapas do projeto.



A dissertação está organizada por capítulos, sendo o conteúdo abrangido em cada capítulo descrito de seguida:

No capítulo I é apresentado o enquadramento ao trabalho, a motivação para a realização do mesmo e uma breve descrição de todo o trabalho contido nesta dissertação.

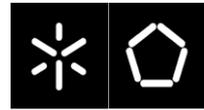
No Capítulo II é apresentada a revisão bibliográfica realizada. São abordados conceitos relativos ao processo de reciclagem do PET, às principais propriedades do PET levando a um dos polímeros mais utilizados no mercado das embalagens, o aproveitamento do PET pós consumo para a produção de novos produtos bem como a influência do processo de reciclagem na qualidade destes resíduos. Por último, um resumo do processo de transformação de termoplásticos a partir da moldação rotacional e da influência do processo nas propriedades dos produtos finais.

No Capítulo III é descrito o procedimento experimental seguido para a realização do trabalho. Faz-se inicialmente uma abordagem aos materiais utilizados no estudo, o procedimento experimental para a caracterização inicial destes materiais, a nível reológico, térmico e físico bem como a abordagem utilizada na quantificação do nível de contaminação do produto final pós consumo. Também são apresentados os estudos preliminares para a processabilidade dos materiais por moldação rotacional e as técnicas utilizadas para a caracterização final dos produtos rotomoldados.

No Capítulo IV é feita a apresentação e discussão de resultados. Neste capítulo são apresentados os resultados relativos à caracterização inicial das matérias-primas em estudo, o aspeto físico dos artigos rotomoldados bem como a análise da influência do tipo de arrefecimento e da massa utilizada no processamento das peças, a nível mecânico, morfológico e térmico.

No Capítulo V são resumidas as principais conclusões do trabalho realizado assim como propostas para trabalhos de investigação futuros.

Capítulo II- Revisão Bibliográfica



1. Reciclagem do Poli (tereftalato de etileno)

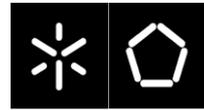
O crescente interesse na reciclagem do PET está relacionado com a aplicação deste polímero no mercado de embalagens e o volume substancial no fluxo de desperdícios [2]. A principal vantagem do PET comparado com outros plásticos é que o produto reciclado tem praticamente as mesmas propriedades que o produto inicial [5].

O PET possui uma propriedade física que o torna muito mais adequado a aplicações que envolvam reciclagem que outros materiais plásticos, que é o baixo coeficiente de difusão. Este coeficiente é um fator de cem (100) abaixo de outros materiais, o que significa que é mais difícil para os contaminantes entrarem e saírem do PET [6]. O PET não cria um perigo direto para o ambiente, mas devido à sua elevada resistência aos agentes biológicos e atmosféricos é visto como um material nocivo [2].

As excelentes propriedades do PET, necessárias para as suas várias aplicações, são também responsáveis pela dificuldade de degradação do PET e pelo acumular de resíduos deste material, o que cria sérios problemas ambientais ligados à deposição em aterros ou queima de resíduos ilegais. Assim, a reciclagem do PET pós-consumo é uma preocupação a nível mundial [7].

Reciclar consiste em vários processos pelo qual deve passar um determinado material, após já ter sido fabricado ou utilizado e descartado, para que retorne novamente ao ciclo de produção e possa ser transformado num bem de consumo, economizando energia e preservando os recursos naturais e o meio ambiente [8]. Pode-se classificar a reciclagem de plásticos em quatro tipos: primária, secundária, terciária e quaternária.

A reciclagem primária consiste na recuperação dos resíduos na própria indústria geradora ou por outras empresas transformadoras. Esses resíduos, conhecidos como resíduos industriais, são constituídos, por exemplo, por produtos dos arranques ou paragens das máquinas, produtos classificados como não conforme e aparas provenientes do corte.



A reciclagem secundária ou pós-consumo resulta da conversão de resíduos plásticos de produtos descartados, tais como os que são depositados nos ecopontos ou encaminhados juntamente com os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).

A reciclagem terciária ou química consiste na conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e/ou combustíveis.

A reciclagem quaternária ou energética consiste num processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

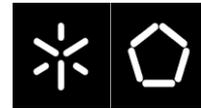
Os processos de reciclagem primária e secundária são também designados por reciclagem mecânica ou física, o que os diferencia é o facto da reciclagem primária utilizar resíduos pós-industrial e a secundária utilizar resíduos pós-consumo.

A reciclagem mecânica de plásticos é um processo bastante difundido. Porém, a qualidade do produto final está bastante condicionada pela qualidade do produto a reciclar, ou seja, da qualidade dos resíduos encaminhados para reciclagem. A indústria de plásticos tem utilizado a reciclagem, nomeadamente dos seus próprios desperdícios de produção, o chamado resíduo industrial, mas o desafio maior coloca-se na reciclagem de plástico pós-consumo provenientes dos sistemas de recolha seletiva [3,9,10]. Estes têm utilização limitada na reciclagem mecânica, uma vez que normalmente, estão contaminados com resíduos dos materiais que continham e/ou estão misturado com outros materiais.

A reciclagem mecânica envolve várias fases de operação, tais como, a recolha de resíduos (recolha seletiva), a separação e triagem dos diferentes tipos de plásticos, a limpeza para retirar sujidade e restos de conteúdo e valorização, por produção de plástico granulado ou em floco.

As etapas de reciclagem mecânica podem ser descritas da seguinte maneira [10]:

Separação - As embalagens de PET pós-consumo são normalmente agrupadas em fardos prensados. No processo de enfardamento não se deve usar arame nem ocorrer próxima de barro ou areia, visto que estes contaminantes alteram a qualidade do reciclado [8]. Os fardos são desfeitos e as embalagens seguem por uma esteira a qual pode ser utilizada apenas como alimentadora ou na qual pode ocorrer a separação dos diferentes tipos de contaminantes presentes no PET pós-consumo, tais



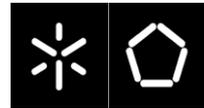
como outros plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspeto visual bem como partículas metálicas, caso a esteira contenha um detetor metálico [10]. Pode também ocorrer uma separação do PET por cores, as quais são verde, castanho/âmbar e transparente/azul (light blue) [8]. Nesta etapa são ainda separados rótulos, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, tais como embalagens metalizadas .

Por ser uma etapa geralmente manual, a eficácia depende diretamente da prática das pessoas que executam essa tarefa e da velocidade da esteira ou tapete [10]. Além do PVC, que é um dos principais contaminantes do PET, existem outros, tais como, metais, rótulos e cola. A cola age como catalisador de degradação hidrolítica quando o material é submetido a alta temperatura no processo de extrusão, além de escurecer e endurecer o reciclado [11,12].

Trituração ou moagem - Após separado, o PET é moído e fragmentado em pequenas partes, com o formato de flocos [13]. A trituração ocorre em moinhos de facas rotativas [10]. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente [14]. A presença de pó proveniente da moagem é inconveniente, pois este funde antes e não facilita o escoamento do material nos equipamentos de processo [10].

Lavagem - Após triturado, o plástico passa por uma etapa de lavagem com água para retirar os contaminantes. O plástico é lavado numa solução de água contendo soda cáustica [13]. A água de lavagem pode ser reutilizada para reduzir os custos de operação. A lavagem é entendida como a descolagem e separação da sujidade aderente aos resíduos plásticos [14]. A separação da sujidade resistente requer longos banhos ou circulação intensiva. Normalmente, ocorre em tanques com agitação mecânica, abertos ou fechados, ou em parafusos sem fim a baixa velocidade [15]. A separação da sujidade sólida pode também ocorrer por adição de agentes precipitantes ou floculantes [15]. Para a remoção de gordura são utilizadas soluções com detergentes e aquecimento [16].

Secagem - Esta etapa tem como objetivo a redução do teor em humidade do plástico lavado. A humidade adere primariamente à superfície do plástico, razão pela qual quanto maior for a superfície do material maior é o seu teor em humidade [11]. A secagem do PET é importante porque este é um material higroscópico, como tal pode sofrer hidrólise durante o reprocessamento [13]. A humidade residual tolerável é definida pela redução na qualidade durante o processo de fusão [14]. Os plásticos podem ser secos por processos mecânicos ou térmicos. Nos processos mecânicos a humidade é



removida por força da gravidade ou inércia. Os equipamentos de secagem resumem-se a sistemas de transporte de ar quente, conduzido por centrifugação ou em contracorrente. Na secagem térmica são utilizados três mecanismos: condução térmica, convecção e radiação [15].

Deteção de partículas metálicas - Nesta etapa o plástico seco segue para uma câmara com um detetor de partículas metálicas. De salientar que anteriormente na etapa de separação pode ter ocorrido a deteção destas partículas através da esteira, sendo esta última etapa mais rigorosa. De seguida os flocos são conduzidos para silos ou são ensacados em “big-bags”.

Extrusão e granulação (opcional) - O processo consiste na fusão do plástico triturado, por fricção e por ação do calor, tornando-o homogéneo. À saída da extrusora encontra-se a fieira, da qual sai um fluxo de plástico contínuo, que é arrefecido com água. Em seguida, o plástico é cortado e transformado em grãos (“pellets”) [13].

A reciclagem química é outro método utilizado na recuperação de resíduos pós- consumo. Este processo implica uma alteração da estrutura química do material, de tal maneira que os produtos químicos resultantes podem ser usados para produzir o material original novamente. Esses processos incluem a recuperação do monómero [17].

Entre os processos de reciclagem química existentes, destacam-se [18]:

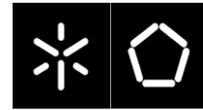
Hidrogenação ou liquefação: As cadeias são quebradas mediante o tratamento com hidrogénio e calor, gerando produtos capazes de serem processados em refinarias;

Gaseificação: Os plásticos são aquecidos com ar ou oxigénio, gerando-se gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogénio;

Quimólise ou despolimerização química: Consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monómeros, na presença de um agente de despolimerização, ou seja, a despolimerização do resíduo polimérico com subsequente regeneração e purificação dos monómeros resultantes (ou oligómeros).

Pirólise: É a quebra das moléculas pela ação do calor em ausência de oxigénio, transformando o plástico em óleo e gases. Este processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processados em refinarias.

Algumas das vantagens da reciclagem química do PET são a disponibilidade de um vasto leque de agentes de despolimerização e uma grande variedade de produtos, tais como monómeros para síntese



de polímeros e resinas e outros aditivos para materiais poliméricos [2]. A reciclagem química é particularmente atrativa no que se refere aos resíduos industriais porque os monómeros resultantes podem ser utilizados diretamente no processo, diminuindo a necessidade de compra de matérias-primas e reduzindo, conseqüentemente os custos das empresas [2].

Entre estes dois processos de reciclagem o mais utilizado a nível industrial é a reciclagem mecânica, uma vez que utiliza equipamento semelhante ao utilizado na transformação e produção das matérias-primas, sendo desnecessário o investimento em equipamentos e instalações complexas [19].

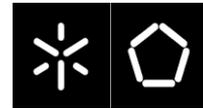
Uma das questões mais importantes para os materiais reciclados é determinar novas aplicações em que estes possam ser aplicados com sucesso. A solução ideal é recicla-los para a mesma aplicação que inicialmente foram destinados. Contudo um requisito importante é assegurar que o material recuperado é livre de contaminantes.

Um dos problemas da reciclagem mecânica é não conseguir extrair todos os tipos de contaminantes de produto de PET reciclado. A contaminação de PET é a principal causa de deterioração das suas propriedades físicas e químicas durante o reprocessamento [13].

Geralmente esta é dividida em três categorias: a contaminação física a nível macroscópico e microscópico e a contaminação química.

A contaminação física também designada por macroscópica de um lote de PET caracteriza-se na contaminação por vários resíduos, tais como, fragmentos de vidro, pedras, areia, terra, papel, colas, resíduos de produtos e outros plásticos, como PVC e PE. Por exemplo, o solo entranhado causado por abrasão ou de moagem (devido ao enfardamento, transporte ou manipulação em más condições de armazenamento) é difícil de desalojar, necessitando de filtração para assegurar a sua remoção [20].

Relativamente à presença de PE, derivado de tampas de garrafa, a incompatibilidade dos materiais é uma causa possível para um declínio nas suas propriedades mecânicas. Contudo, o PE devido à sua inércia química e térmica pode atuar como um lubrificante durante a transformação do PET, diminuindo os valores de viscosidade, para valores inferiores aos vulgarmente utilizados no processo de injeção [13].



A contaminação física a um nível microscópico é mais difícil de remover, caso esteja ligada (como colas). Estas impurezas criam "pontos fracos", desencadeando problemas de produção, como a incompatibilidade dos materiais, durante o reprocessamento, tendo como consequência a perda de qualidade e produtividade [20].

A contaminação química ocorre por adsorção de aromas, óleos essenciais, entre outros, utilizados nas formulações do conteúdo do recipiente. A contaminação química também pode ocorrer devido a um recipiente esvaziado ser reutilizados para outros fins que o propósito. A remoção completa requer "dessorção", um processo lento, que leva a uma diminuição da produtividade. Estas ocorrências são raras [20].

A maior preocupação na contaminação de PET está na presença de humidade e na presença de PVC. Estes dois elementos promovem facilmente a degradação do PET durante o seu processamento a temperaturas elevadas. No caso da extrusão, (por exemplo) à temperatura de processamento de aproximadamente 280°C ocorre reação entre a água e o PET, resultando na hidrólise do PET e consequente cisão das cadeias levando à drástica redução da massa molecular[13].

Como agravante o PVC, cuja massa volúmica (1.39g/cm³) é praticamente a mesma do PET (1.33-1.45 g/cm³), com se pode observar pela figura 2. Estes dois materiais não podem ser removidos por decantação, nas operações de lavagem, ao contrário do PE e do PP, que apresentam o valor de massa volúmica inferior a 1.0 g/cm³ e que são utilizados para a produção de tampas e rótulos, que compõem as garrafas [21].

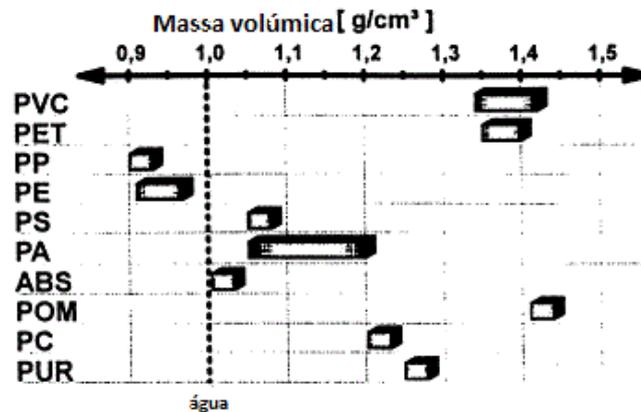
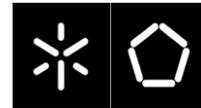
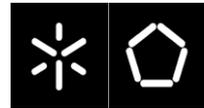


Figura 2. Massa volúmica de diferentes materiais.[22]

A contaminação do PET com PVC limita significativamente a qualidade do material reciclado devido aos diferentes pontos de fusão e estabilidade térmica dos polímeros [23]. O PET apresenta o ponto de fusão de 240°C enquanto o ponto de fusão do PVC ronda os 180°C [23]. Se o PET é contaminado com PVC, irá degradar à alta temperatura de processamento do PET e inversamente, o PET não funde a temperaturas baixas de processamento de PVC [24].

Atualmente, a separação da mistura PET/PVC pode ser alcançada de acordo com a diferença das propriedades mecânicas dos materiais plásticos, por meio de dispositivos de triagem automática ou por novos processos com base de gravidade, em que as principais modificações são feitas na alteração das características físicas dos plásticos [24]. Por exemplo, uma separação automática de PET a partir de PVC pode ser realizada com êxito por meio de filtração em fusão através de um equipamento com a temperatura contínua de processamento a 204 °C, que é inferior ao ponto de fusão do PET e assim, permite que o PET e outros contaminantes sólidos sejam filtrados [25].

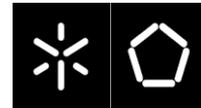
A separação do PET e PVC também pode ocorrer através de um método modificado, conhecido como processo de flutuação por espumas [24]. A flutuação por espumas usa-se para separar materiais com massas volúmicas superiores a um, e que possuem massas volúmicas próximas, como o PVC e PET; esses não se conseguem separar por outros métodos físicos. Na flutuação por espumas estes



materiais, apesar de terem massas volúmicas iguais, têm energias de superfície diferentes, e são diferentemente molhados pela solução aquosa usada no flutuador. Quando se geram bolhas de ar na solução, elas vão aderir mais à superfície de um dos materiais, e menos no outro, arrastando um para a superfície enquanto o outro afunda [26].

A separação de flutuação da mistura de PET/PVC não pode ser alcançada sem alterar as propriedades de superfície destes polímeros. Estes materiais possuem propriedades de superfície muito semelhantes, tais como hidrofobicidade, a tensão superficial e a tensão de superfície crítica, o que tornam a flutuação seletiva impossível. Esta condição pode ser conseguida utilizando tratamentos químicos especiais, tais como o processo de tratamento alcalino em que a hidrofobicidade da superfície de PET é destruída por uma solução fortemente alcalina (por exemplo, NaOH), enquanto as propriedades hidrofóbicas de superfície de PVC permanece aproximadamente inalterado. Após o tratamento da superfície, a separação por flutuação de espuma é conduzida usando tensoativos adequados [24].

O método da separação por flutuação também é utilizado para separar outras misturas, como foi relatado no trabalho elaborado por Carvalho et. al. [27] onde ocorreu de forma bem sucedida a separação de PET do PVC e PS.



Diversos estudos descrevem os métodos de sucesso na reciclagem do PET e os requisitos mínimos que os flocos de PET reciclado devem cumprir para uma posterior utilização destes materiais. Estes requisitos estão descritos na Tabela I.

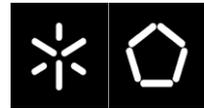
Tabela I. Requisitos mínimos para a processabilidade dos flocos de RPET [13]

Propriedades	Valor (Unidade)
Viscosidade intrínseca	> 0.7 (dl g ⁻¹)
Temperatura de fusão	> 240 (°C)
Teor de água	<0.02 (% por peso)
Tamanho do floco	0.4 - 8 (mm)
Quantidade de corante	<10 (ppm)
Índice de amarelecimento	<20
Teor de metais	<3 (ppm)
Teor de PVC	<50 (ppm)
Teor de Poliolefinas	<10 (ppm)

Uma das preocupações durante a reciclagem e processamento é a redução da massa molecular com variação da viscosidade intrínseca no PET reciclado.

De modo a atenuar a redução da massa molecular ou diminuição da viscosidade intrínseca do RPET, é proposto o método de reprocessamento por vácuo [28], a utilização de estabilizadores de processamento ou a polimerização no estado sólido [18].

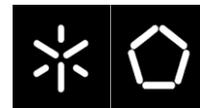
No método de reprocessamento por vácuo todas as substâncias voláteis presentes ou produzidos durante o processamento, incluindo o vapor de água, são removidas constantemente. A sua remoção tem um papel importante para o aumento da qualidade do processamento uma vez que os componentes voláteis promovem as reações de degradação [13].



Segundo Erema et al. [28] a secagem intensiva do material para a remoção da humidade e o processamento de desgaseificação a vácuo para minimizar o efeito das reações de degradação, resultam numa viscosidade intrínseca mais elevada.

A utilização de estabilizadores no processamento de PET tem a principal função de reduzir a contaminação de PVC. A maioria dos estabilizadores são baseados em materiais metálicos, como é o caso do antimónio [18].

Karayannidis et al. [29] investigou o uso de polimerização no estado sólido (SSP) para aumentar a massa molecular do PET. Foi investigado o efeito da temperatura e do tempo na viscosidade intrínseca do PET, tendo concluído que o material modificado é produzido com massa molecular melhorada após 8h a 230°C. No entanto, a SSP é considerada um processo demasiado lento e caro para ser aplicado à escala industrial.



2. Propriedades e aplicações do PET e RPET

Este poliéster é considerado um dos plásticos sintéticos mais importantes das duas últimas década devido à sua elevada versatilidade e ótimas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Como tal o uso deste material é muito elevado, prevendo-se que para o ano de 2020 a procura global de PET seja de aproximadamente 23 milhões de toneladas, sendo a região da Ásia-Pacífico a principal consumidora de PET [1].

A aplicação de maior “peso” é a embalagem devido à elevada transparência, boas características mecânicas para paredes de espessura reduzida, estabilidade dimensional durante o manuseamento (mesmo a altas temperaturas), baixo custo relativo (preço por recipiente) e baixos níveis de permeabilidade a gases, tal como o CO₂ [19, 30].

A nível percentual as aplicações do PET dividem-se em 67 % para as fibras têxteis, seguindo-se 24 % para as embalagens processadas por moldação sopro, 5% para o filme biorientado e os restantes 4% para outros produtos diferenciados [13].

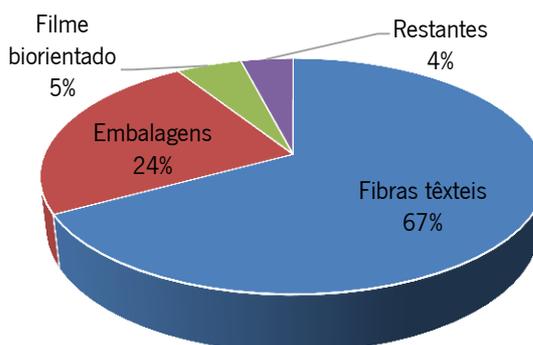
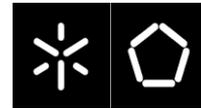


Figura 2. Aplicações de PET [13]



O PET apresenta como principais propriedades a boa resistência ao impacto, a alargada gama de temperaturas de serviço (de -60°C a 130°C) e a elevada rigidez. Também é um material apropriado para aplicações transparentes e para o contato com alimentos e/ou bebidas, como as embalagens de bebidas em plástico, uma vez que é um material quimicamente inerte [31].

O PET comparativamente a outros materiais tradicionais de embalagem, como o vidro e alumínio apresenta uma densidade inferior, cerca de $1.33-1.4\text{ g/cm}^3$, enquanto os outros materiais têm os valores de 2.6 g/cm^3 e 2.7 g/cm^3 , respectivamente [32].

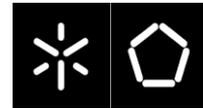
O desenvolvimento de embalagem em PET têm grandes vantagens em relação aos outros materiais, tendo em conta o peso da embalagem e custo do produto final, permitindo uma redução do seu custo sem comprometer a sua funcionalidade [33].

Relativamente às propriedades térmicas do PET, estas dependem da pureza e massa molecular do material, do tipo de aditivos incorporados, do grau de cristalização e do nível de orientação molecular atingido após o processamento [33].

Na tabela II encontram-se algumas das propriedades do PET [31].

Tabela II. Propriedade do PET [31].

Propriedades	Valor (Unidade)
Massa volúmica	$1.33-1.4\text{ (g/cm}^3\text{)}$
Temperatura de Transição vítrea	$70-80\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
Temperatura de fusão	$250-260\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
Temperatura de cristalização	$120\text{ (}^{\circ}\text{C)}$
Deformação à rutura	$>50\text{ (\%)}$
Deformação à cedência	$4-7\text{ (\%)}$
Módulo de Young	$2.1-3.1\text{ (GPa)}$
Brilho	$105-200\text{ (\%)}$
Permeabilidade ao vapor de água	$0.6\text{ (g/cm}^2\text{ dia)}$



No que respeita ao processamento do PET, é importante ter em conta que este é um material higroscópico, ou seja, absorve cerca de 0,03% de humidade. Desta forma, antes de qualquer tipo de transformação deste material, este deve ser seco para não conter mais de 0,01% de água, evitando assim a sua degradação [33].

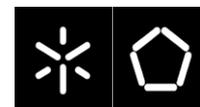
Os principais processos de processamento do PET são a extrusão, moldação por injeção e moldação sopro. A moldação por extrusão é basicamente um processo, em que o PET fundido é extrudido para um molde e em seguida cortado em objetos. O polímero PET é utilizado por extrusão em aplicações como filmes e chapas destinados a termoformação de embalagens alimentares ou blisters para aplicações médico-farmacêutica [32].

Relativamente à injeção, o PET perde valor quando moldado por esta técnica. O material moldado tem propriedades mecânicas pobres, devido à cristalização limitada e contendo uma temperatura de transição vítrea elevada, o arrefecimento que ocorre durante o processo condiciona o material [33]. A obtenção do PET pode ocorrer tanto no estado semicristalino (arrefecimento lento) ou no estado amorfo através do choque térmico (arrefecimento brusco). A cristalização do PET pode ou não ser desejável, dependendo da sua aplicação final [34].

As garrafas e frascos de PET são produzidos pelo processo de moldação-sopro. A sua resistência ao impacto beneficia o engarrafamento (menos quebras), o transporte e armazenagem [36]. O facto de o PET não ser prejudicial ao organismo humano é uma característica decisiva para a escolha do PET para o fabrico de embalagens para a indústria alimentar [2]. O sucesso desta matéria-prima na área da embalagem também está relacionado com a clareza e transparência da pré-forma e com a facilidade em deformar em temperaturas acima de T_g , conseguindo-se a produção de embalagens leves e práticas para o consumidor [36].

No entanto os artigos de PET têm uma baixa taxa de decomposição natural. Os processos de reciclagem são a melhor maneira de reduzir economicamente estes resíduos.

López et al. [3] simulou a reciclagem mecânica do PET através da elaboração dos vários números de ciclos de reprocessamento usando uma extrusora de duplo fuso. O estado de degradação do polímero



para cada ciclo de reprocessamento foi registado e caracterizado medindo as suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e por espectroscopia de FTIR. Os efeitos do reprocessamento foram comparados com amostras de PET virgem e PET pós-consumo comercializado.

Uma das dificuldades encontradas ao longo do processo foi a diminuição drástica da viscosidade do polímero, dificultando a seleção dos parâmetros de extrusão, principalmente à medida que o número de ciclos aumenta bem como o difícil manuseamento do material devido às propriedades mecânicas muito pobres [3].

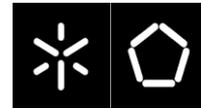
Após cada etapa do reprocessamento, algumas amostras foram moldadas por injeção para posterior caracterização. No caso dos testes reológicos outra fração de flocos foi moldada em forma de discos através da moldação por compressão numa prensa de placa quente.

À medida que o número de ciclos aumenta, a viscosidade, M_n e M_w , diminuem drasticamente, sendo explicado pela clivagem das ligações éster de PET, sendo a cisão da cadeia principal o principal mecanismo de envelhecimento. Consequentemente o G' e G'' e a tenacidade do material reprocessado diminuem consideravelmente em comparação com o material virgem [37].

Relativamente ao processo de cristalização, este ocorre a temperaturas mais altas nas amostras submetidas aos ciclos de extrusão (PET_N1 a PET N_5), comprovando-se através dos ensaios de DSC, onde a T_c dos materiais reprocessados apresenta temperaturas mais elevadas (figura 3)[37].

Amostra	Arrefecimento		Segundo aquecimento			
	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	α (%)
PET-vg	158.2	29.5	79.9	238.6	35.1	14.9
PET_N1	172.8	47.6	79.4	240.1 (225.8)	41.0	29.3
PET_N2	191.0	50.9	78.7	240.6 (231.3)	43.2	30.9
PET_N3	194.2	57.5	77.6	241.1 (231.3)	48.9	34.9
PET_N4	197.5	60.4	78.7	241.3 (236.4)	49.2	35.1
PET_N5	201.3	52.6	77.3	243.1 (237.0)	48.7	34.8
RPET1	191.6	53.3	80.6	244.5 (236.8)	45.8	32.7
RPET2	188.0	44.2	80.3	244.3 (236.3)	41.0	29.3

Figura 3. Valores de DSC dos diversos materiais em estudo [37].



Provavelmente o encurtamento da cadeia causada pela degradação termomecânica impulsionou a cristalização durante o arrefecimento, aumentando o grau de cristalinidade e consequentemente a rigidez do polímero e na fragilidade [37].

Elamri et al. [38], caracteriza diferentes reciclados de PET, com origem em empresas distintas, analisando compósitos entre material virgem (A) e material reciclado de PET (C), com diferentes percentagens. Essas percentagens originaram cinco amostragens distintas: uma de material 100% virgem, outra com 25% de material reciclado e 75% material virgem, 50% de cada material, 70% de material reciclado e 30% de material virgem e por último 90% de material reciclado e 10% de material virgem. Através da análise térmica observou-se que na etapa de aquecimento (figura 4, A) a temperatura de fusão desloca-se para valores mais elevados com o aumento do teor de PET virgem. Por outro lado, a temperatura de cristalização das misturas diminui com o aumento da composição de PET virgem (figura 4, B) [38].

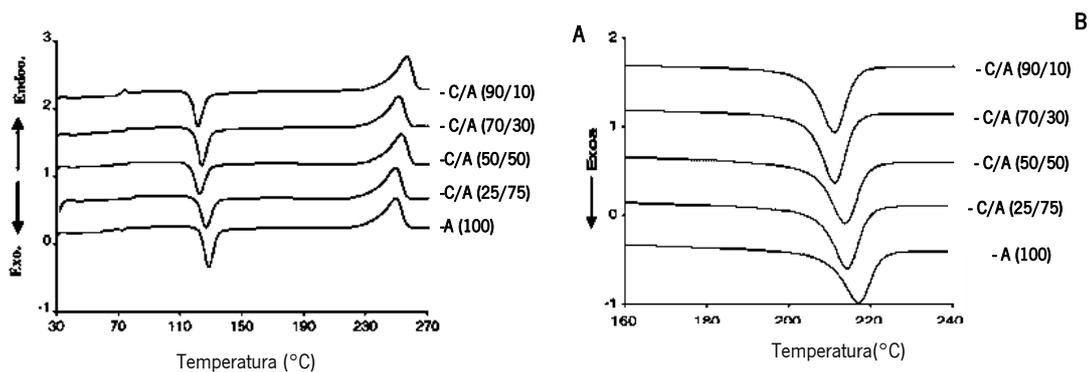
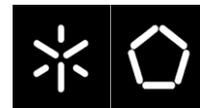


Figura 4. Comportamento térmico das misturas de PET virgem e reciclado. A: Durante a etapa de aquecimento; B: Durante a etapa de cristalização [38].

A presença de um único pico de fusão e cristalização revela que as misturas em estudo são misturas de homopolímeros de fase única do mesmo material (PET). A partir da caracterização térmica das diferentes misturas de PET reciclado e PET virgem é possível concluir que a matéria-prima gerada tem boa qualidade para o processamento por fusão e consequentemente a produção de fibras com boas propriedades [38].



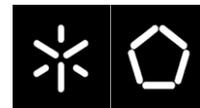
Modarres et al. [39], estuda a incorporação de resíduos das garrafas de PET como modificadores em misturas asfálticas. Para este fim, as garrafas de PET foram cortadas em pedaços pequenos e trituradas. Após a aplicação, os resíduos de PET foram caracterizados quanto à rigidez e fadiga e comparados com elastómeros (estireno-butadieno-estireno (SBS)). O PET teve efeitos comparáveis com o SBS acerca do comportamento à rigidez e fadiga. Outro aspeto vantajoso da utilização do PET em relação aos restantes modificadores de polímeros é a nível económico o menor preço, por estarmos perante uma matéria-prima reciclada [39].

O PET reciclado é utilizado em distintas áreas. As fibras ocupam maior parte dessa percentagem, seguindo-se a folha de PET e as garrafas. Dependendo do modo em que ocorre a recuperação do material as aplicações em que este é utilizado variam. No caso da recuperação através da reciclagem mecânica, as grandes áreas de aplicação centram-se na indústria têxtil, essencialmente, na produção de fibras, filamentos e enchimento de fibras [36].

A partir do PET reciclado é possível produzir diversos produtos para áreas distintas, como se observa pela figura 5. Desde roupas, cabides, mantas, vassouras a tubos, bancas e pias, tintas, telhas, cordas, entre outros. Existe uma gama muito diversificada na produção de produtos com a utilização deste material.



Figura 5. Produtos produzidos através de RPET [36].



3. Moldação rotacional

A moldação rotacional é um processo de fabricação de plásticos para a produção de peças ocas e de grandes dimensões. Cada ciclo de produção é composto por quatro fases: carregamento do material, aquecimento, arrefecimento e desmoldação. As matérias-primas utilizadas na rotomoldação são predominantemente polietilenos (tanto de baixa como média densidade) devido ao seu comportamento favorável face ao longo tempo de ciclo do processo [37]. O parâmetro mais eficaz para o controlo do processo é a temperatura do ar no interior do molde (PIAT) [37].

Esta temperatura demonstra todos os estágios do material ao longo do processo, desde o início da fusão do material à separação deste das paredes do molde [38]. Além disso, o PIAT é um parâmetro de controlo excelente, uma vez que relacionada a morfologia e propriedades mecânicas dos artigos moldados.

A medição da temperatura é feita através da colocação de termopares nas zonas onde o controlo deste parâmetro tem maior relevância, como é o caso do interior e superfície do molde e em seu redor (forno). Através de um software de monitorização é possível aceder ao comportamento da temperatura em cada zona, como podemos observar na figura 6 [39]. Com a cor vermelha encontra-se o controlo da temperatura no forno, a azul na superfície do molde e a verde no interior do molde [39].

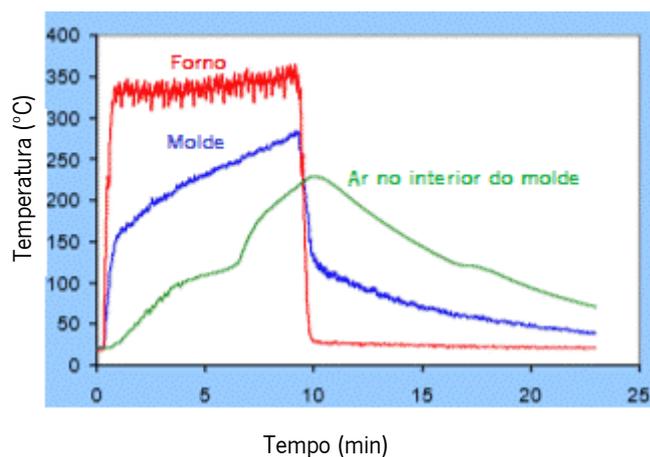
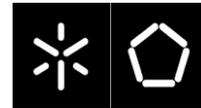


Figura 6. Janela de monitorização do processo de moldação rotacional. [39]



Através da análise do comportamento da temperatura no interior do molde, é possível descrever as várias etapas que o material sofre no processo. Através da figura 7 [39], observa-se a descrição dessas etapas: do início a A ocorre o aquecimento da matéria-prima; De A a B dá-se a fusão do material; De B a C existe o aquecimento do fundido; C a D ocorre a fase de arrefecimento do fundido; D a E dá-se a solidificação e em E a extração da peça [39].

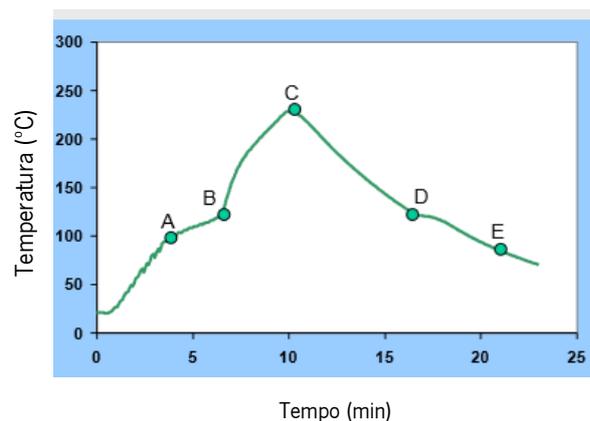
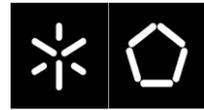


Figura 7. Comportamento da temperatura do ar no interior do molde [39].

Após a fase de aquecimento, o molde sai do forno e entra numa câmara de arrefecimento. O arrefecimento no interior da câmara de arrefecimento pode ocorrer através de ar (utilizando ventoinhas) ou água ou uma combinação de ar e água. Dependendo do tipo de arrefecimento é possível que o molde arrefeça com distintas taxas de arrefecimento, tendo em conta as especificações da peça a ser produzida

Existe uma grande evidência experimental que demonstra que o valor ideal de PIAT ocorre pouco antes do início da degradação na superfície interna dos artigos [39].

O procedimento usual para estabelecer a melhor temperatura do forno e tempo de aquecimento envolve uma abordagem iterativa de tentativa-erro, o que é caro devido ao tempo e material desperdiçado. Tais procedimentos não são ajudadas pelo facto de o óptimo PIAT depender de muitas variáveis de processo, tais como, a espessura da parede da peça moldada, o tipo de molde [39] ou a temperatura do forno [38].



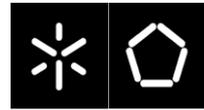
Um dos problemas que ocorrem no processamento por moldação rotacional é a oxidação térmica dos polímeros. O método comum para controlar a oxidação térmica é a adição de antioxidantes, tais como, fenóis e fosfitos. Estes exercem o seu efeito desativando os radicais livres e partículas instáveis, sendo consumidos no ponto onde a oxidação do polímero já não pode ser evitada. O tempo necessário para esse ponto ser alcançado é conhecido como tempo de indução à oxidação (OIT). Vários métodos podem ser utilizados para determinar o OIT, tais como, a variação da densidade, do peso, o conteúdo de oxigénio e o fluxo de calor [40].

A forma do material polimérico é outra das peculiaridades do processo de moldação rotacional, este não é processado a partir de grânulos como é feito em processos de injeção ou extrusão. Ele é utilizado na forma de líquidos ou em pó adquirido a partir da micronização de grânulos. A forma, tamanho e a distribuição das partículas influenciam diretamente no processo e qualidade dos artigos rotomoldados [41].

Olinek et al. [42] examinou a natureza do fluxo em pó e o seu efeito sobre a fusão e deposição das partículas do polímero em peças moldadas em modo rotativo.

O grau de mistura e nitidez na separação entre diferentes camadas de materiais, são fortemente afetadas pela velocidade de aquecimento e a velocidade de rotação. Verificou-se que a distribuição inicial de partículas no leito sólido, é principalmente afetada pela forma das partículas, o tamanho e massa volúmica. Estes factores também influenciam os padrões de segregação finais na parte moldada, especialmente a taxas de aquecimento altas [42].

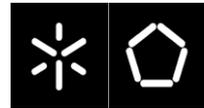
O mercado desta técnica de processamento é dominado por materiais poliméricos termoplásticos. O material mais utilizado no processo é o polietileno, abrangendo aproximadamente 90% da matéria-prima total utilizada na moldação rotacional. Este material domina o mercado devido à combinação de propriedades com o custo. Apresenta boa estabilidade térmica, resistência mecânica razoável, satisfatória resistência ao impacto, além do baixo custo e fácil processamento, quando estamos perante um material devidamente aditivado [43].



Uma das desvantagens deste processo de transformação de termoplásticos comparativo à injeção ou extrusão é o tempo de ciclo relativamente longo, o que implica baixa produtividade. A redução deste tempo tornaria o processo mais competitivo. A produção dos artigos rotomoldados é limitada pelo tempo de aquecimento e arrefecimento. Este tempo de ciclo demorado tem sido combatido através da otimização das condições de aquecimento, arrefecimento, propriedades do polímero, propriedades e projeto de moldes, entre outros [44].

A aceleração do processo de arrefecimento dos produtos moldados aumenta os níveis de empenamento na peça, o que desencadeia a diminuição da qualidade da peça final. O empenamento está relacionado com gradientes térmicos que ocorrem ao longo da espessura da peça durante a retração do polímero na etapa de arrefecimento [45].

Capitulo III- Parte Experimental



1. Matérias-primas

A figura 8 representa as fases do ciclo de reciclagem mecânica se onde são obtidas cada uma das matérias-primas em estudo. De seguida encontra-se a explicação do mecanismo.

Na alimentação da linha, **1**, através de um sensor ótico incorporado no tapete de alimentação, os materiais que não são considerados PET são rejeitados através da seleção das garrafas por cores, **2**. Na etapa seguinte, as garrafas são trituradas originando flocos, **3**. Após a moagem das garrafas, os flocos de PET são separados dos restantes contaminantes através da diferença de densidades, seguindo-se a lavagem (ocorrem duas lavagens no processo), **4**. Esta tem como intuito remover colas, adesivos, gorduras e areias (da 1º lavagem obtém-se o **PET 2209** e na 2º lavagem o **PET 2509**) procedendo-se depois à secagem, **5 (PET 2609)**. Na fase seguinte, os flocos passam por um tapete magnético, para permitir a remoção de possíveis partículas metálicas, **6 (PET 9910)**. Na última etapa, os flocos são óticamente separados por cores e armazenados, **7 (PET 2000)**.

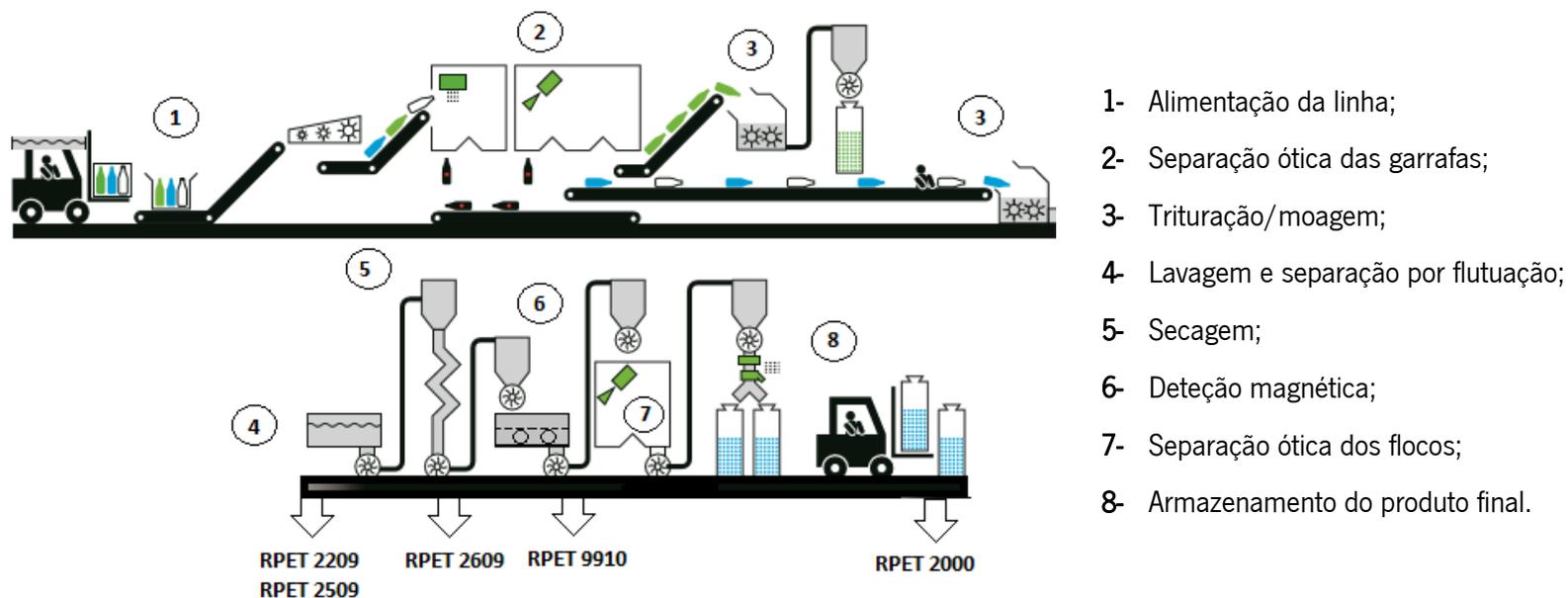
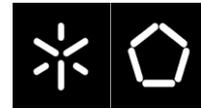


Figura 8. Etapas da recolha das matérias-primas em estudo: 4. PET 2209 e PET 2509, 5. PET 2609, 6. PET 9910 e 8. PET 2000 [Adaptado 46]



O polímero virgem utilizado no processamento das peças por moldação rotacional designa-se PET 1605. O polímero reciclado utilizado é proveniente de garrafas de PET pós consumo após o processo de reciclagem mecânica sendo designado por PET 2000 e cujas propriedades são descritas na tabela III. De salientar que apenas foi possível obter estas propriedades para este material em estudo, dos restantes não existem quaisquer valores tabelados.

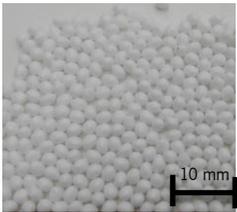
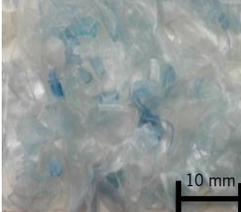
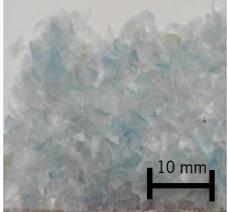
As restantes matérias-primas foram retiradas ao longo do processo de reciclagem mecânica, contendo composições distintas, como se pode observar pela descrição apresentada na tabela IV. Todos os materiais foram cedidos pela empresa Ecoibéria – Reciclados Ibéricos, S.A.

Tabela III: Principais propriedades do PET 2000. [46]

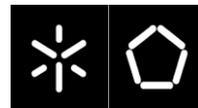
Propriedades	Valor (Unidade)
Tipo	RPET
Origem	Garrafas post consumo
Cor	Light blue
Tamanho do floco	0.6-10 (mm)
Humidade	<1 (%)
Viscosidade intrínseca	>0.73 (dl/g)
Densidade aparente	>290 (g/cm ³)
Quantidade de PVC	60 (ppm)
Teor de Poliolefinas	50 (ppm)
Teor de metais	40 (ppm)
Outros contaminantes	25 (ppm)
Contaminação total	205 (ppm)



Tabela IV. Aspetto visual das amostras de PET virgem e reciclado [46].

PET 1605	PET 2000	PET 9910	PET 2609	PET 2509	PET 2209
					
Material Virgem (granulado)	Origem: Garrafas pós-consumo	Origem: Rejeitado do detetor de metais	Origem: Finos do secador	Origem: Finos da criva	Origem: Finos da máquina de lavar
	Produto final da produção seco e com dimensão de 0,6 mm a 10 mm	Produto final da produção seco com baixo teor de contaminações à exceção do metal	Material seco com metal, PVC, borracha e etiquetas	Material com dimensão inferior a 2 mm	Material húmido com metal, PVC, borracha e etiquetas.


Aumento da contaminação



2. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas virgem e recicladas, usadas no processamento de peças por moldação rotacional foram caracterizadas quanto à análise de impurezas, às propriedades térmicas (DSC e TGA), reológicas (índice de fluidez) e físicas (massa volúmica).

Os materiais em estudo sofreram uma secagem de 4h a 170°C anteriormente a qualquer caracterização ou processamento realizado, de forma a evitar a hidrólise do PET.

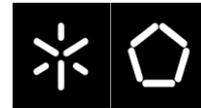
2.1 Análise de impurezas

A análise de impurezas consistiu em colocar uma amostragem aleatória de 50g de cada um dos materiais na estufa Binder, a uma temperatura elevada de forma a identificar cada uma das partículas presentes na amostragem. Este método, conhecido por Método da Estufa, baseia-se na norma ASTM D 5991-96 (2002), aplicável a misturas de PET e PVC e consiste em colocar as amostragens na estufa a 200°C durante 1 hora, e separar os materiais de acordo com as transformações físicas que sofreram durante esse período.

As condições utilizadas no ensaio encontram-se descritas na tabela V.

Tabela V: Condições do ensaio da queima das matérias-primas.

Temperatura (°C)	200
Massa das amostras (g)	50
Tempo do ensaio (min)	60
Número de amostras de cada material	6

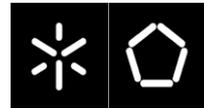


Segundo outros estudos [11,12,13] as contaminações presentes nos materiais reciclados fornecidos são PVC, PS, PE, PP, PA, metal, borracha e etiquetas. Na tabela VI encontra-se os pontos de fusão típicos desses materiais [32].

Tabela VI: Pontos de fusão dos contaminantes de RPET [32].

Material	Temperatura de transição vítrea(°C)	Temperatura de fusão (°C)
PA	45	220
PE – LD	<-100/-10	110
PE-HD	-120/-35	130
PP	-15/-25	165
PS	90-100	-
PVC	80	-

O que se observa é que, a essa temperatura, 200°C, é que o PVC carboniza, as poliolefinas fundem e o PET e o metal não alteram o seu aspeto [47]. A separação do metal ocorreu através da utilização de um íman. A figura 9 representa esquematicamente o procedimento experimental usado neste método [47].



Amostragem aleatória de PET 9910 (50g)

Antes do ensaio



Depois do ensaio (1h a 200°C)



Separação dos diferentes materiais de acordo com as características físicas



PET



PVC

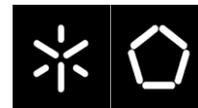


Poliolefinas



Metal

Figura 9. Representação esquemática do método da estufa.



2.2 Caraterização térmica

2.2.1 Análise termogravimétrica

Para a realização dos ensaios de TGA utilizou-se a balança termogravimétrica TA Q500. As condições para os ensaios encontram-se na tabela VII.

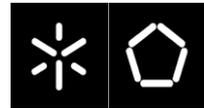
Tabela VII. Condições utilizadas para os ensaios de TGA.

Gama de temperaturas (°C)	40-800
Velocidade do ensaio (°C / min)	10
Massa das amostras (mg)	20
Número de amostras testadas de cada material	3

Antes de se iniciar cada ensaio limpou-se o cadinho com a ajuda de um maçarico, de forma a remover possíveis resíduos de materiais de ensaios anteriores. Em seguida fez-se a tara ao cadinho. As amostras devem possuir todas dimensões semelhantes.

O ensaio de termogravimetria, TGA, avalia a variação de massa em função da temperatura ou do tempo, de uma amostra em atmosfera controlada. Esta técnica permite estudar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais [48]. Na figura 10 visualiza-se uma curva genérica que se obtém com o TGA [49].

Dada a curva termogravimétrica são várias as informações que podemos retirar acerca do material. O termo m_S refere-se à massa inicial do material que mantém-se estável até ao ponto A, onde inicia-se a decomposição térmica de m_S . Em B termina a decomposição térmica de m_S , onde obtemos a massa



final do material, designada de m_B . O ponto A e B representam o início e fim do evento térmico, respectivamente [50].

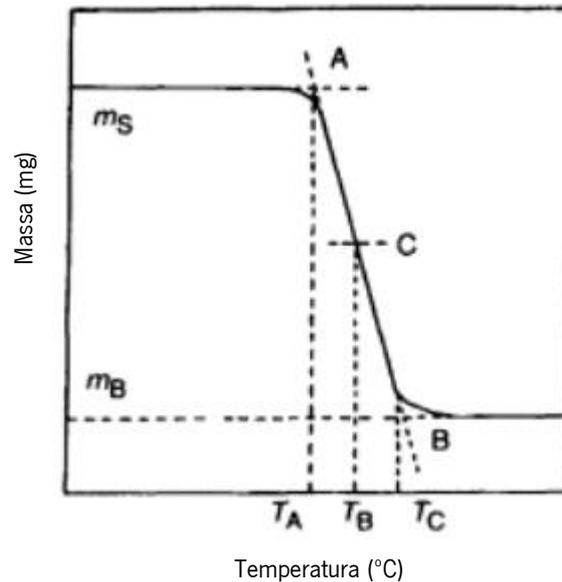


Figura 10. Curva típica de TGA [50]

Através desta curva consegue-se calcular a perda de massa de uma amostra (M_L) e a temperatura de degradação (T_B). A primeira é obtida através da equação 1.

$$ML = \left(\frac{m_s - m_B}{m_s} \right) * 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Em que m_s é a massa inicial e m_B a massa final da amostra.

2.2.2 Análise da Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os ensaios de DSC foram realizados no Calorímetro diferencial de varrimento *NETZSCH DSC 200F3 240-20-0924-L*. As condições utilizadas nos ensaios para caracterização das matérias-primas encontram-se na tabela VIII.



Tabela VIII. Condições utilizadas para os ensaios de DSC.

Gama de temperatura de varrimento (°C)	30-300
Velocidade do varrimento (°C/min)	20
Número de varrimentos por ensaio	2
Massa das amostras (mg)	20
Número de amostras de cada material	3
Gás de purga	Azoto

Na figura 11 pode-se observar uma curva típica de DSC de uma amostra de PET no estado amorfo [51].

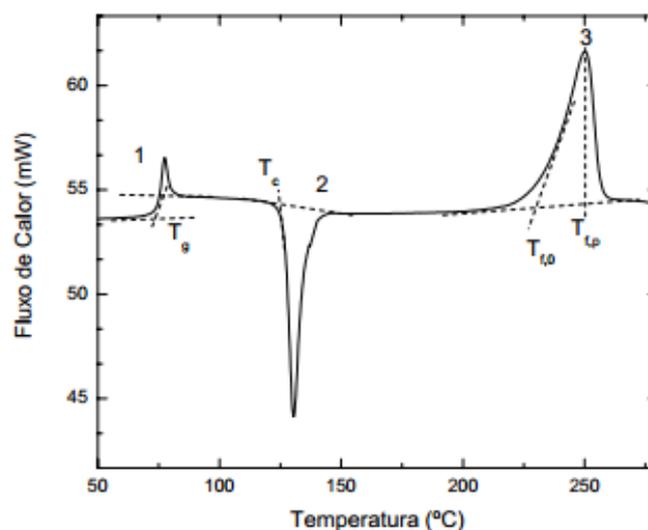
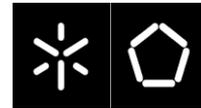


Figura 11. Ensaio de DSC efetuado a uma amostra de PET no estado amorfo; 1- Temperatura de transição vítrea; 2- Cristalização; 3- Fusão [52].

A temperatura de transição vítrea, T_g (ponto 1-Figura 11), é uma transição que ocorre nos polímeros amorfos e na fase amorfa de polímeros semicristalinos. Como nenhum polímero é 100% cristalino,



todos contêm uma fração amorfa e apresentam uma transição vítrea. Esta transição é marcada por um aumento da capacidade calorífica [52]. Quando atingem esta temperatura, os polímeros ganham mobilidade molecular.

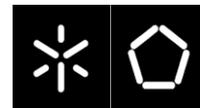
Acima de T_g os polímeros adquirem mobilidade suficiente para que ocorra a cristalização do material que não tenha cristalizado num arrefecimento rápido do fundido. Com o aquecimento constante, quando as moléculas dos polímeros atingem uma certa temperatura, vão ganhar energia suficiente para formarem arranjos muito ordenados, designados de estruturas cristalinas [53]. Nesse processo há uma transformação exotérmica e por isso verifica-se o aparecimento de um pico invertido com a indicação da temperatura de cristalização, T_c (ponto 2- Figura 11).

À temperatura a que ocorre a fusão das estruturas cristalinas é a temperatura de fusão do material (ponto 3- Figura 11). A medição da área do pico permite obter a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade do material [54].

Após a realização dos ensaios procedeu-se à determinação das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização a frio (T_{cc}), e à determinação da percentagem de cristalinidade de cada amostra. Os valores das temperaturas correspondem ao pico máximo das curvas obtidas nos ensaios. O grau de cristalinidade é calculado pela equação 2:

$$\% \text{ cristalinidade } (x_c) = \frac{\Delta H \text{ fusão} - \Delta H \text{ cristalização}}{\Delta H \text{ 100\% cristalino}} \times 100 \text{ (Eq. 2)}$$

Em que $\Delta H \text{ fusão}$ e $\Delta H \text{ cristalização}$ correspondem à entalpia de fusão e cristalização, determinadas pelos gráficos de DSC obtidos respetivamente, e $\Delta H \text{ 100\% cristalino}$ é a entalpia de fusão de um polímero 100 % cristalino, que no caso do PET é de 120 J/g [52].



2.3 Medição do Índice de Fluidiez

Foi determinado o índice de fluidiez às matérias-primas virgem e recicladas. A medição do índice de fluidiez corresponde à massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura.

O equipamento utilizado para o ensaio foi o MFI Daventest, a medição do índice de fluidiez foi realizada de acordo com a norma ISO 1133. Na tabela IX encontram-se as condições utilizadas para o ensaio.

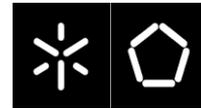
Tabela IX. Condições utilizadas para a medição do índice de fluidiez.

Temperatura do forno (°C)	265
Tempo de referência (s)	600
Carga nominal (kg)	2.16
Diâmetro da fieira (mm)	2.09
Intervalo de tempo de corte (s)	10
Número de amostras por material	10

Após a recolha das 10 amostras, estas foram pesadas na balança analítica Mettler Toledo X603S, os resultados destas pesagens foram utilizados no cálculo dos valores de MFI de cada material.

2.4 Medição da massa volúmica

Segundo o princípio da determinação da massa volúmica de sólidos, a massa volúmica Q é o quociente da massa m e do volume V ($Q = m/V$). A massa volúmica de um sólido é determinada com a ajuda de um líquido cuja massa volúmica Q_0 é conhecida (a água e o propanol são geralmente usados como líquidos auxiliares). O sólido é pesado no ar (A) e depois no líquido auxiliar (B). A massa volúmica Q pode ser calculada a partir das duas pesagens, como se segue na equação 3:



$$Q = \frac{A}{(A-B)} * Q_0 \text{ (Eq. 3)}$$

A balança permite a determinação direta da flutuabilidade P ($P = A-B$) e, conseqüentemente, a equação 3 anterior pode ser simplificada, dando origem à equação 4:

$$Q = \frac{A}{P} * Q_0 \text{ (Eq. 4)}$$

Em que,

Q = Massa volúmica do sólido

A = Massa do sólido no ar

B = Massa do sólido no líquido auxiliar

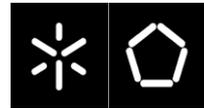
Q_0 = Massa volúmica do líquido auxiliar a uma dada temperatura

P = Flutuabilidade do sólido no líquido auxiliar (corresponde a A-B)

A massa volúmica relativa dos vários materiais reciclados foi determinada usando uma balança analítica *Scaltec SBC31* com um kit de determinação de massa volúmica *SDK01*. Foi usado como líquido de medição a água ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) e realizaram-se 5 medições para determinar a massa volúmica de cada tipo de matéria-prima.

2.5 Medição do teor de humidade

A determinação do teor de humidade realiza-se através do método de gravimetria, seguindo-se o procedimento descrito na norma EN 15013. Este consiste na pesagem de amostras e utiliza uma massa ou uma variação de massa como sinal analítico. Os equipamentos usados para a realização do ensaio são uma balança analítica, *Scaltec SBC31*, e uma estufa de convecção, *Binder*. Para a realização dos testes seguiram-se as seguintes tarefas:



1. Preparação dos gobelés (limpeza e secagem);
2. Pesagem dos gobelés vazios na balança;
3. Colocação das amostras no gobelé (cerca de ¼ da altura do gobelé);
4. Pesagem do gobelé com as amostras (com o teor de humidade);
5. Colocação dos gobelés com as amostras na estufa a 105°C, durante cerca de 24h;
6. Extração dos gobelés com as amostras secas da estufa e posterior arrefecimento;
7. Pesagem dos gobelés com as amostras secas (sem o teor de humidade);
8. Determinação do teor de humidade.

O teor de humidade é dado pela relação entre a massa de água evaporada e a massa da amostra original, de acordo com a equação 5:

$$\% H = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \times 100 \text{ (Eq. 5)}$$

Onde:

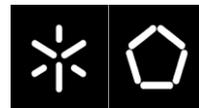
m_1 corresponde à massa do gobelé;

m_2 corresponde à soma da massa do gobelé com a massa da amostra com humidade;

m_3 corresponde à soma da massa do gobelé com a massa da amostra sem humidade.

2.6 Caracterização química/ estrutural por FTIR

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma das técnicas mais utilizadas para a análise de materiais, principalmente na identificação de polímeros. Esta técnica permite a identificação de grupos funcionais presentes nos polímeros, e que caracterizam a sua composição química, por análise do espectro de infravermelhos. A técnica usada para obter a amostra permite a análise qualitativa. A amostra a analisar é raspada com uma lixa que retém uma pequena quantidade de amostra que é então analisada em reflexão. Os espectros foram adquiridos entre 4400 e 450 cm^{-1} num espectrofotómetro



Perkin Elmer Spectrum BX. As bandas características de cada material foram identificadas e comparadas com a informação disponível numa biblioteca de espectros.

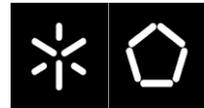
3. Processamento dos materiais por moldação rotacional

Para o processamento das peças foi utilizada a máquina laboratorial de moldação rotacional do DEP (Departamento de Engenharia de Polímeros) , figura 12. Neste equipamento o molde sofre rotações de 360° sobre um eixo e de 45° para cada lado sobre outro eixo, como acontece nas máquinas “*rock and roll*”, mas ao mesmo tempo é utilizado um sistema de carris para movimentar o molde da estação de aquecimento para a estação de arrefecimento, sistema idêntico ao utilizado em máquinas “*shuttle*” com duas estações.



Figura 12. Máquina de moldação rotacional laboratorial do DEP.

As peças processadas foram monitorizadas em tempo real através de três termopares que se encontram em locais distintos ao longo do processo. Um dos termopares faz a leitura correspondente à temperatura do molde, outro faz a leitura da temperatura do ar no interior do molde e o último corresponde à leitura da temperatura do forno. Estes termopares estão conectados a um transmissor que comunica diretamente com um recetor, que está ligado a um computador



No computador os dados lidos pelos termopares são tratados e devolvidos ao utilizador através de uma aplicação desenvolvida especificamente para este efeito.

O molde utilizado na produção das peças é um molde em alumínio com as dimensões de 137x86 mm, originando a peças de forma paralelepípedica apresentada na figura 13-B.

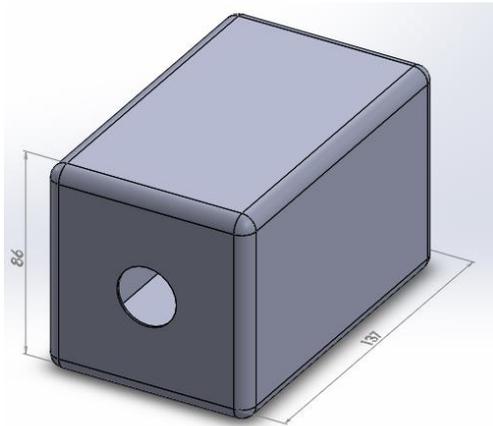
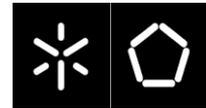


Figura 13. A- Molde utilizado no processamento por moldação rotacional; B- Dimensões das peças processadas.



3.1 Estudos preliminares sobre a processabilidade dos materiais por moldação rotacional

Após a escolha dos materiais a processar, efetuou-se o estudo de modo a otimizar as variáveis operatórias. As matérias-primas não possuem a forma típica para o processamento por moldação rotacional (pó). Com dimensões e formatos distintos das matérias-primas (flocos) houve a necessidade de otimizar em termos de massa e variáveis operatórias o processamento dos materiais.

3.1.1 Otimização da quantidade de material

O material virgem, PET 1605, encontra-se na forma de granulado, com dimensões típicas de 2-4 mm. Inicialmente procedeu-se à otimização da massa a colocar no molde para obter uma peça completa. Iniciou-se o processamento com a massa de 150g, sendo esta aumentada até ocorrer o preenchimento total da peça. Na figura 14, observa-se os resultados obtidos com as diferentes massas, verificando-se que com a quantidade de 300g, a peça fica completamente preenchida, sendo esta a massa utilizada no processamento.

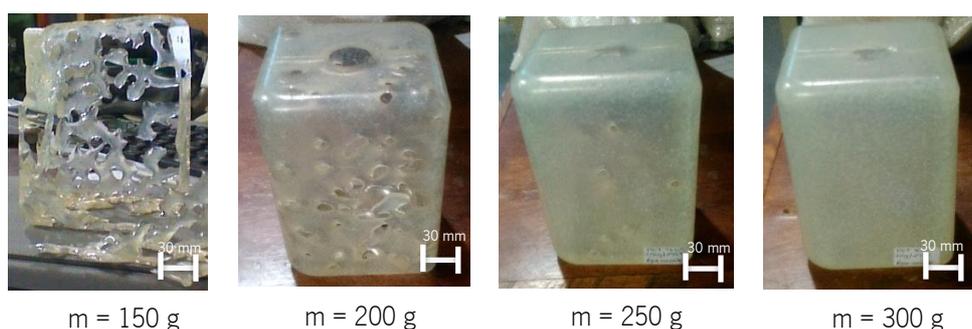
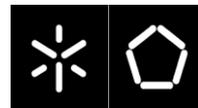


Figura 14. Otimização da massa das peças no material virgem.



Relativamente à quantidade de massa de material reciclado a introduzir no molde, devido aos diferentes materiais possuírem dimensões distintas e densidades aparentes diferentes, houve a necessidade de micronizar os materiais, em especial o PET 2000 e o PET 9910 (figura 15-A e figura 15-B) com a utilização do moinho *Criogénico SPEX 6870*.

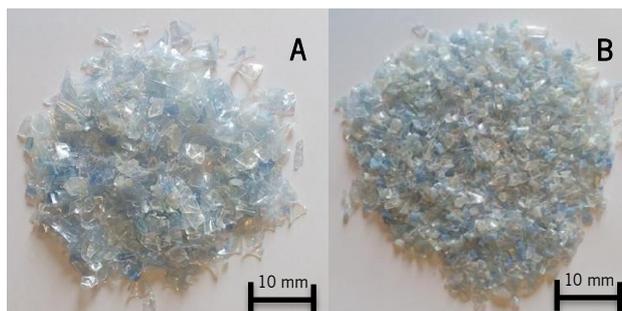


Figura 15.A- PET 2000 com as dimensões de origem; B- PET 2000 micronizado.

Com as dimensões similares de todos os tipos de material reciclado, procedeu-se ao estudo da quantidade de massa, de forma semelhante à descrição para o material virgem. Verificou-se que com 300g a peça ficava completamente preenchida, sendo o valor estipulado para a quantidade de massa.

3.1.2 Otimização da temperatura interior do ar no molde

O PIAT, pico da temperatura interior do ar também foi analisado. Pretendia-se que o material fundisse completamente sem sofrer degradação durante o processamento. Iniciou-se o estudo do PIAT com a temperatura de 285°C, verificando-se que o material não fundia completamente. Aumentou-se a temperatura para 290°C, não ocorrendo a fusão total e por último optou-se pelo PIAT a 295 °C, observando-se a fusão de todo o material, figura 16.

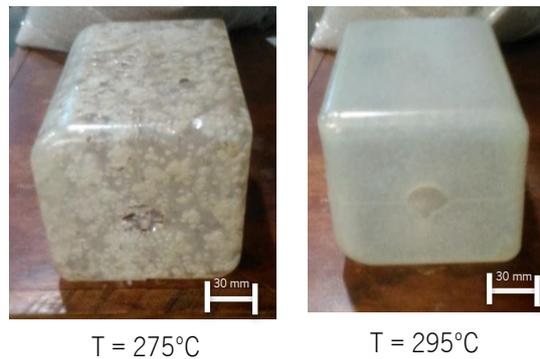
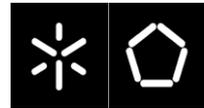


Figura 16. Otimização do PIAT das peças do material virgem.

Procedeu-se da mesma forma para o estudo para a otimização do PIAT para o material reciclado, observando-se a fusão total de todos os materiais aos 295°C.

3.1.3 Condições finais de processamento

As condições operatórias utilizadas foram a temperatura do forno a 400°C, a velocidade de rotação do molde a 7 rpm e a velocidade de balanço do pêndulo a 6 rpm.

Uma vez que a morfologia do PET desenvolvido durante o processamento depende das condições de arrefecimento utilizou-se um sistema de arrefecimento a água e a ar para o processamento das peças.

Procedeu-se à comparação dos dois tipos de arrefecimento nas propriedades finais dos produtos.

Deste modo, foram rotomoldadas peças (com a massa de 300g e PIAT de 295°C) em 12 condições diferentes conforme indicado na tabela X. Em cada condição foram moldadas 5 peças.

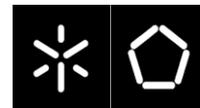
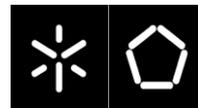


Tabela X. Condições de processamento

Condição	Material	Arrefecimento
1	PET 1605	Água
2		Ar
3	PET 2000	Água
4		Ar
5	PET 9910	Água
6		Ar
7	PET 2609	Água
8		Ar
9	PET 2509	Água
10		Ar
11	PET 2209	Água
12		Ar



3.2 Caracterização das peças rotomoldadas

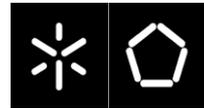
As amostras rotomoldadas foram caracterizadas opticamente através da visualização da parte interna e externa das peças com a utilização da lupa, termicamente através de ensaios de DSC, fisicamente com a medição da massa volúmica e por último, mecanicamente quanto à sua resistência ao impacto no teste de impacto pendular.

Para analisar a superfície das peças rotomoldadas, interna e externa (contacto com o molde), usou-se a lupa Estereoscópica Olympus com ampliação de 0.67×1.67 acoplada com uma câmara digital Leica DFC 280.

A cristalinidade obteve-se através dos ensaios de DSC. Estes foram realizados no Calorímetro diferencial de varrimento *NETZSCH DSC 200F3 240-20-0924-L*. As condições utilizadas nos ensaios para caracterização das peças rotomoldadas com diferentes arrefecimentos encontram-se na tabela XI.

Tabela XI. Condições utilizadas para os ensaios de DSC.

Gama de temperatura de varrimento (°C)	30-300
Velocidade do varrimento (°C/min)	20
Número de varrimentos por ensaio	1
Massa das amostras (mg)	20
Número de amostras de cada material	3
Gás de purga	Azoto



A preparação dos provetes para os ensaios de impacto foi realizada utilizando a serra de fita, estas amostras foram maquinadas segundo a norma ISO 180/4A, cujas dimensões estão presentes na figura 17 (dimensões em milímetros).

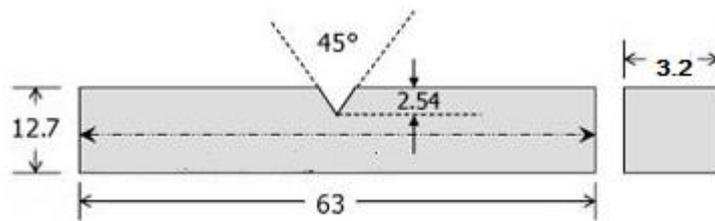
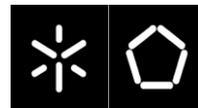


Figura 17. Dimensões dos provetes das peças rotomoldadas.

Para os ensaios de impacto foram preparados 10 provetes de cada condição. Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente, num equipamento de impacto pendular Ceast 6545 utilizando um pêndulo com a capacidade de 7,5 J.

Capítulo IV - Apresentação e Discussão de Resultados



1. Caracterização das matérias-primas

Devido à inexistência de dados relativos aos matérias em estudo, foi necessário recorrer-se inicialmente a um conjunto de técnicas de identificação e caracterização, permitindo concluir sobre o tipo de material em estudo.

1.1 Análise de impurezas

Para a análise de impurezas seguindo o Método de Estufa, utilizaram-se amostragens aleatórias de 50 g. A figura 18 mostra a aparência dos diferentes materiais após o tratamento térmico de 1h a 200°C.

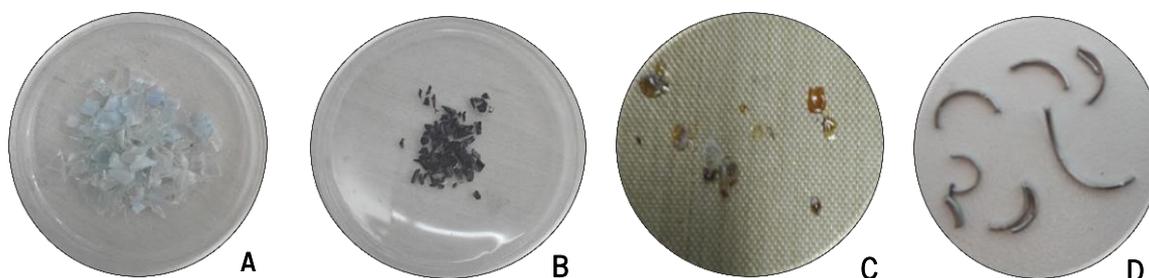
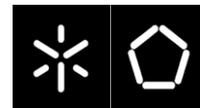


Figura 18. A- Amostra de PET; B- Amostra de PVC; C- Amostra de poliolefinas; D- Amostra de metal.

Depois de as amostragens serem retiradas da estufa, observou-se que o PET permaneceu inalterado. As poliolefinas fundiram e mudaram de cor (passaram da cor branca para amarela) e ao fundir, por vezes, aglomeraram-se a grânulos de outros materiais, sendo em alguns casos necessário o auxílio de uma placa de aquecimento, de forma a separar os diferentes materiais com a discrepância dos pontos de fusão. O PVC carbonizou e mudou de cor, passando de amarelo para castanho-escuro ou preto. O metal manteve-se inalterado, utilizando-se um íman para a sua deteção.



De salientar que a separação das impurezas é feita manualmente e de forma visual, através das características físicas dos materiais. Uma vez que estas são bastante diferentes, facilitam a sua separação.

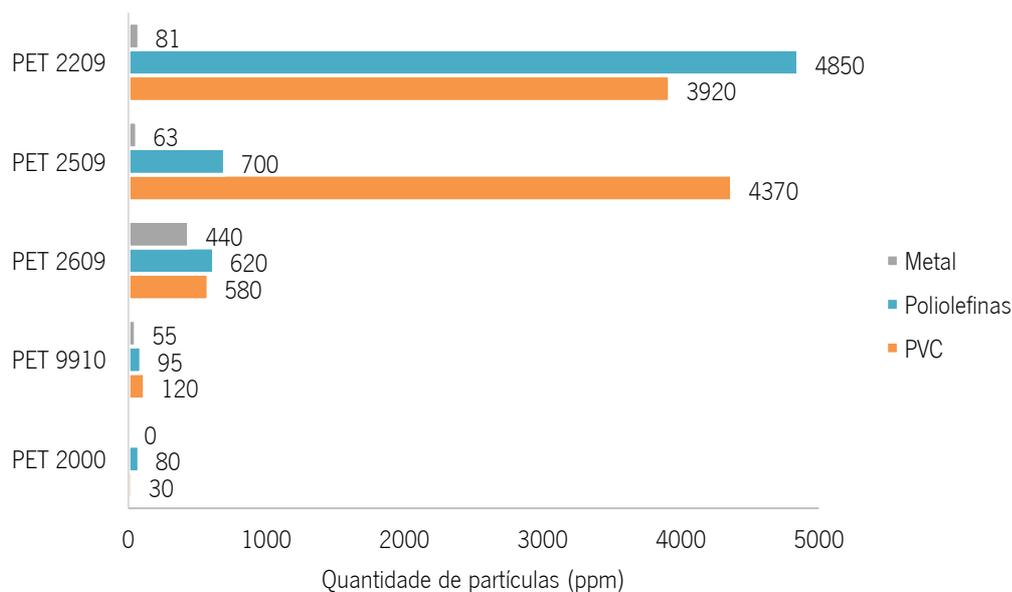
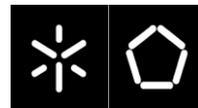


Figura 19. Quantificação das partículas de metal, poliolefinas e PVC.

Na figura 19 verifica-se os resultados experimentalmente obtidos. O PET 2209 e 2509 são aqueles que apresentam maiores níveis de impurezas. Estes materiais são recolhidos muito cedo na linha de reciclagem, pelo que é um resultado espetável. O PVC é a impureza que se mantém nos dois materiais em maior quantidade devido à semelhança de massa volúmica de ambos os materiais [23,24] e como na fase inicial da linha de reciclagem ocorrem as preferencialmente a separação por flutuação e lavagens, estas etapas não são suficientes para separar o PET e PVC. No caso das poliolefinas, é notória a diminuição destas partículas do PET 2209 para o PET 2509, uma vez que após a separação por flutuação e lavagens, estas como possuem massa volúmica inferior ($\rho=0.9 \text{ g/cm}^3$) à da água, sofrem flutuação, não prosseguindo para o produto final reciclado [21].



O PET 2609 possui quantidades de impurezas inferiores aos subprodutos retirados anteriormente da linha de reciclagem o que indica que ser um processo eficaz, sendo o metal o principal contaminante registado.

Os produtos finais (PET 9910 e PET 2000) são aqueles que apresentam menos impurezas na sua composição, tendo principal ênfase a redução do metal do PET 9910 para o PET 2000, sendo tal facto esperado uma vez que ocorre a etapa de deteção de metais entre a recolha de um e outro material.

Os valores finais registados no PET 2000, de 0 ppm de metal, 80 ppm de poliolefinas e 30 ppm de PVC, estão de acordo com a ficha técnica fornecida pela empresa (tabela III).

1.2 Índice de fluidez

Na figura 20 são apresentados os resultados de índice de fluidez dos vários materiais. Verifica-se que o aumento do índice de fluidez à medida que os materiais se tornam mais contaminados. Este ensaio foi realizado à temperatura de 265°C que corresponde aproximadamente ao ponto de fusão dos materiais em estudo.

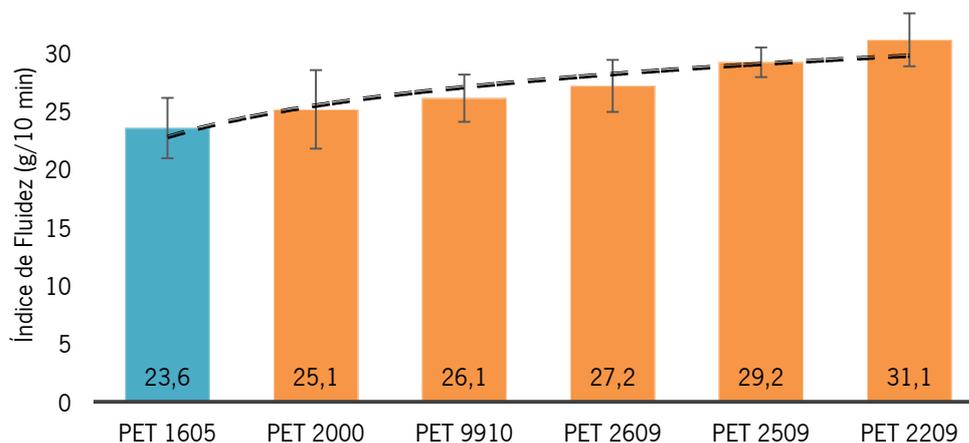
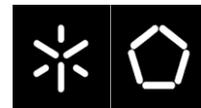


Figura 20. Valores do índice de fluidez das distintas matérias-primas.



Segundo a literatura [55,56] o PET pós consumo possui um MFI entre 23.6 e 28.7 g/10 min, sendo os resultados compatíveis com valores de PET 2000 e PET 9910, 25.1 g/10 min e 61.1 g/10 min, respetivamente.

Verifica-se o aumento do índice de fluidez à medida que a quantidade de impurezas aumenta, como se observa com a linha de tendência da figura 20. Este facto esta de acordo com o estudo realizado por Mancini et. al. [54]. Este referiu que o tipo e número de ciclos de reciclagem influencia o MFI do PET. Concluiu-se que o MFI do PET aumenta em função do número de ciclos de reciclagem mecânica. O índice de fluidez do PET virgem foi de aproximadamente 16 g/10 min e conforme o aumento do número de ciclos de reciclagens (cinco no total), chegou a valores na faixa dos 400 g/10 min, cerca de 20 vezes maior.

O aumento do índice de fluidez é equivalente à diminuição da viscosidade dos materiais, significando que o escoamento do material será facilitado durante o processamento. A diminuição da viscosidade poderá indicar uma diminuição do peso molecular dos materiais reciclados, devido a presença de contaminantes como o PVC e poliolefinas [13].

Um dos problemas encontrados na execução do ensaio para estes materiais traduz-se no fluxo muito heterogéneo, principalmente nos mais contaminados, desencadeando valores ligeiramente elevados de erro.

1.3 Propriedades térmicas e estruturais

A figura 21 apresenta as curvas de TGA obtidas para as matérias-primas em estudo. Observa-se que a perda de massa oscila entre os 84% para o PET 2509 e \pm 92% no caso do PET 2209. A perda de massa não é total, ficando um resíduo de cerca de 20% à temperatura de 800°C.

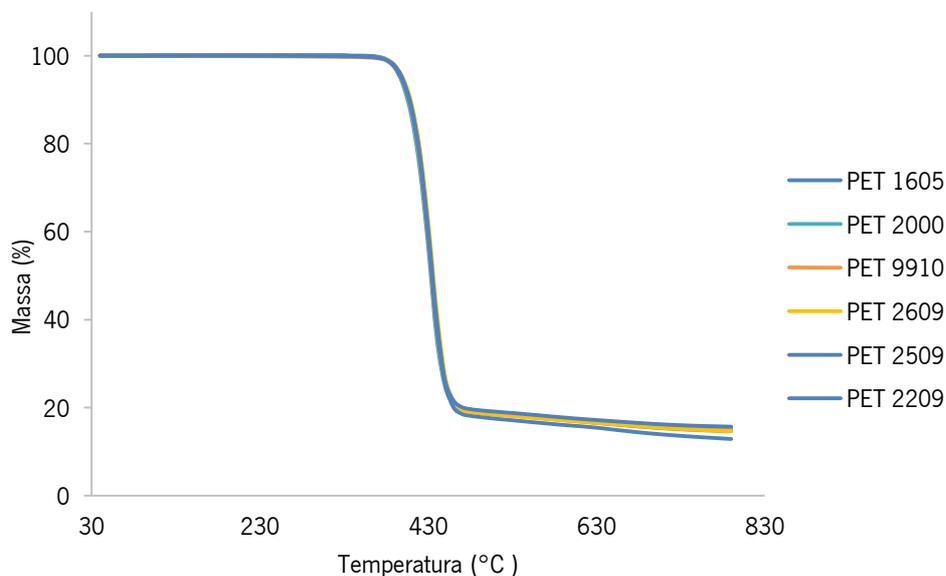
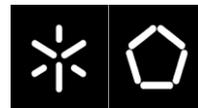


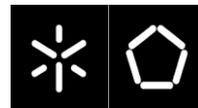
Figura 21. Curvas de TGA das diversas matérias-primas.

A temperatura típica de degradação do PET é de 414°C, de acordo com Ehrig [57]. Como apresentado na tabela XII, a temperatura de degradação dos diferentes materiais ronda os 434°C.

Tabela XII: Temperatura de degradação das várias matérias-primas.

Matéria-prima	Temperatura de degradação (°C)
PET 1605	434,9±0.4
PET 2000	433,3±1.3
PET 9910	433,5±0.9
PET 2609	434,2±0.4
PET 2509	434,5±0.9
PET 2209	435,2±1.1

Como o ensaio de TGA foi repetido três vezes para cada material, surgiram curvas de degradação distintas das apresentadas na figura 22 para um dos materiais. Estas curvas são apresentadas no



anexo 1. A razão desta repetição é o facto de serem materiais reciclados e poderem haver contaminações com outros materiais. Como visto anteriormente pela análise de impurezas a contaminação dos materiais reciclados em estudo incide no PE e PVC. O PE possui a temperatura de degradação de 350°C, ocorrendo numa única etapa o processo de degradação [59] enquanto o PVC degrada em dois estágios, o primeiro entre a gama de temperaturas de 200 e 350°C e o segundo estágio na faixa dos 380 a 500 °C [59].

Na figura 22 é possível observar dois picos da derivada da massa a temperaturas distintas na amostra de TGA do PET 2609. Inicialmente um pico a 290.6°C e outro a 434.8°C. A gama de temperaturas dos dois picos vai de encontra aos valores presentes na literatura para a degradação do PVC [59], podendo ser esta a natureza do contaminante presente na amostra de PET 2609.

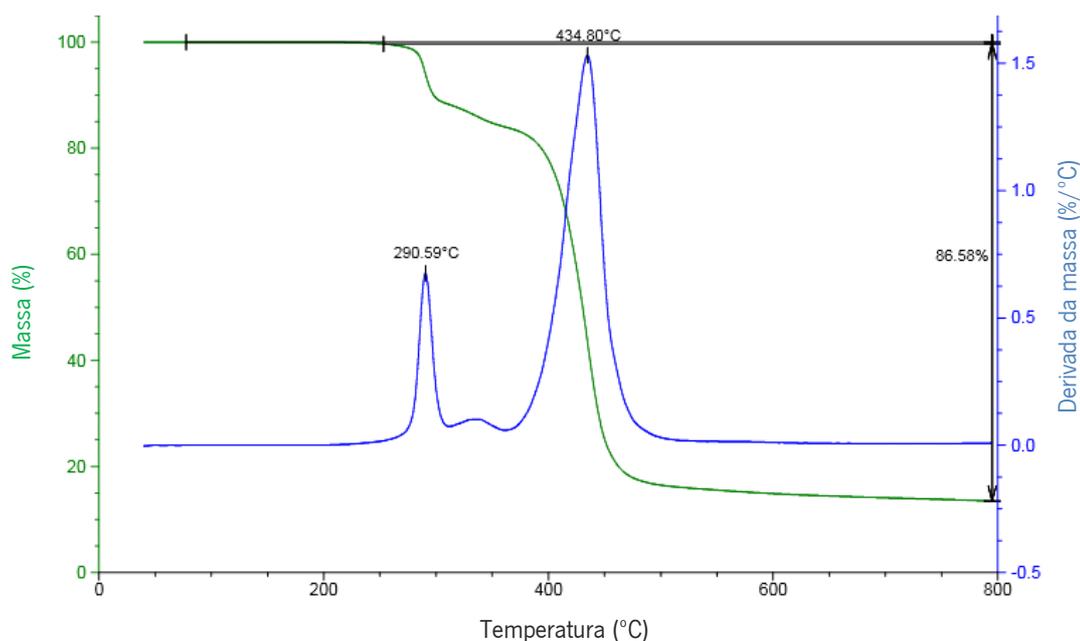
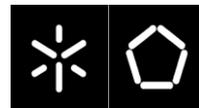


Figura 22. Curva de TGA do PET 2609.



Na figura 23 observa-se o traço típico de DSC de um PET onde se pode inferir sobre a característica amorfa do material. A característica amorfa do material pode ser visualizada, devido à existência da transição vítrea (T_g) a aproximadamente 85°C e do pico de cristalização a frio (T_c) que ocorre entre os 152°C e 166°C , para os materiais em estudo. Aos 248°C aparece o pico de fusão (T_m), observando-se uma área superior ao pico de cristalização, pelo que se pode afirmar que não se está perante um material completamente amorfo, uma vez que para tal, a área do pico de fusão deveria ser igual à área do pico de cristalização.

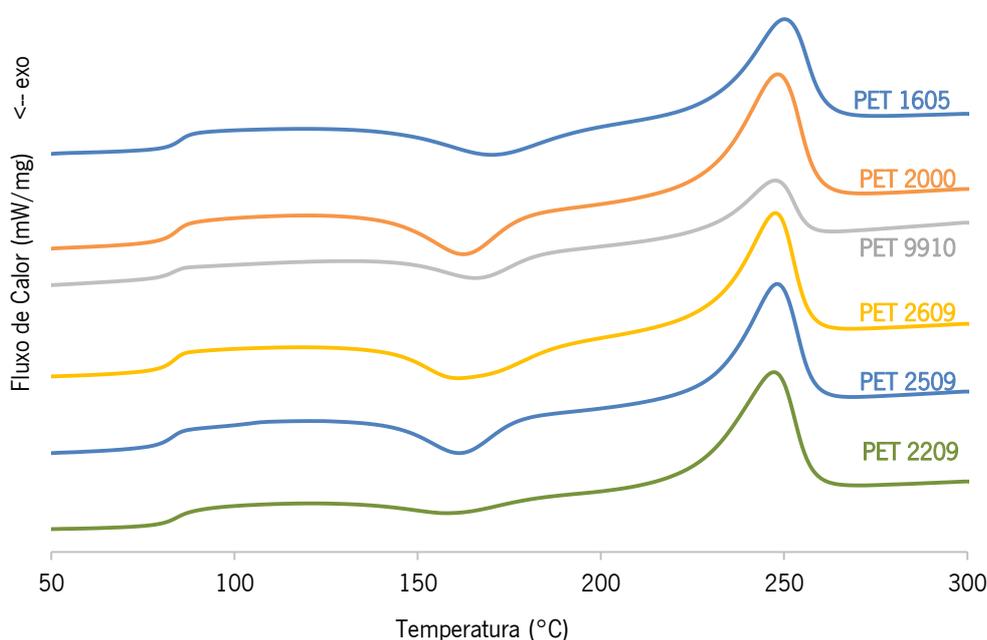


Figura 23. Traços de DSC obtidos no segundo varrimento.

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e por último a percentagem de cristalinidade estão apresentados na tabela XIII. Os valores apresentados correspondem à média de três ensaios realizados, sendo as restantes curvas apresentadas no anexo 2.

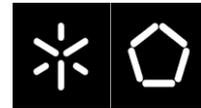


Tabela XIII: Dados resultantes do segundo varrimento dos ensaios de DSC aos diversos tipos de PET.

Material	T_g (°C)	T_{∞} (°C)	T_m (°C)	x_c (%)
PET 1605	88,9±4,1	166,1±3,8	250±0,1	18,5±2,3
PET 2000	80,8±7,3	155,5±7,1	248,3±0,7	20,9±0,4
PET 9910	85,9±1,6	151,9±6,6	248,1±1,3	12,5±3,6
PET 2609	83,8±0,3	163,1±0,5	248,8±8,7	18,5±5,6
PET 2509	85,8±0,1	163,8±5,1	248,1±0,4	16,5±5,5
PET 2209	86,0±2,7	163,7±4,8	248,5±0,7	28,6±1,1

Verifica-se que a percentagem de cristalinidade varia entre 12.5 % e 28.6 %, sendo o valor inferior para o PET 9910 e o superior registou-se no PET 2209. O PET 9910 sendo um subproduto, uma vez que advém da fase final da reciclagem mecânica contrasta na sua composição com o PET 2209, o mais contaminado com impurezas. Na literatura, os resultados descritos por Torres et. al. [30] para a percentagem de cristalinidade mostram que o grau de cristalinidade aumenta à medida que aumenta o número de impurezas entre os flocos, onde o grau de cristalinidade varia de 10% para o material virgem e 16% para o reciclado menos limpo.

A variação do erro é elevada em alguns casos devido à aleatoriedade na composição dos materiais reciclados, uma vez que uma amostragem de material reciclado é composta por diversos materiais de diferentes naturezas. Tal evidência esta presente na figura 24, onde observa-se os ensaios de DSC realizados a três amostras de PET 2609. Verifica-se que a amostra 1 e 2 possui a curva típica do PET (figura 11) enquanto a amostra 3 apresenta dois picos de fusão a temperaturas distintas (190°C e 255°C). Pelo valor de 190°C e tendo em conta que o PVC decompõe-se acima dos 180°C [32], este poderá ser o primeiro material presente seguindo-se posteriormente à fusão do PET (255°C).

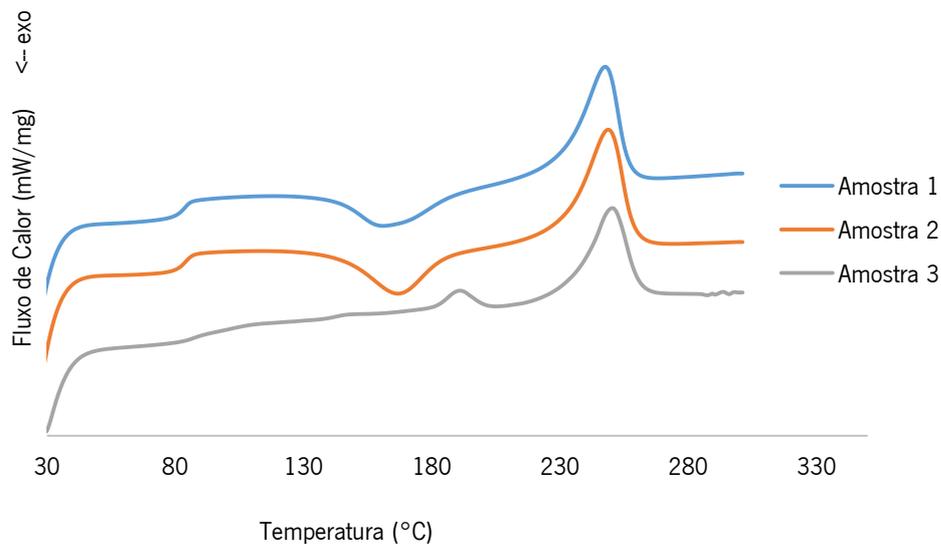
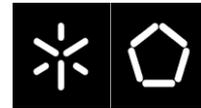


Figura 24. Traço de DSC do PET 2609.

A caracterização térmica realizada às matérias-primas em estudo reforça a presença das impurezas anteriormente identificadas. Ambos os ensaios indicam a possível presença de PVC no PET 2609, um dos materiais em estudo com uma quantidade significativa dessa impureza (cerca de 440 ppm). Também verifica-se a variação da percentagem de cristalinidade dos materiais, existindo materiais mais aptos para cristalizar do que outros. O material mais contaminado, PET 2209, é o que apresenta maior percentagem de cristalinidade, indicando que os contaminantes podem funcionar como agentes nucleantes, promovendo a taxa de cristalização.

1.4 Massa volúmica

O gráfico da figura 25 mostra os resultados obtidos experimentalmente para a massa volúmica das matérias-primas virgem e recicladas.

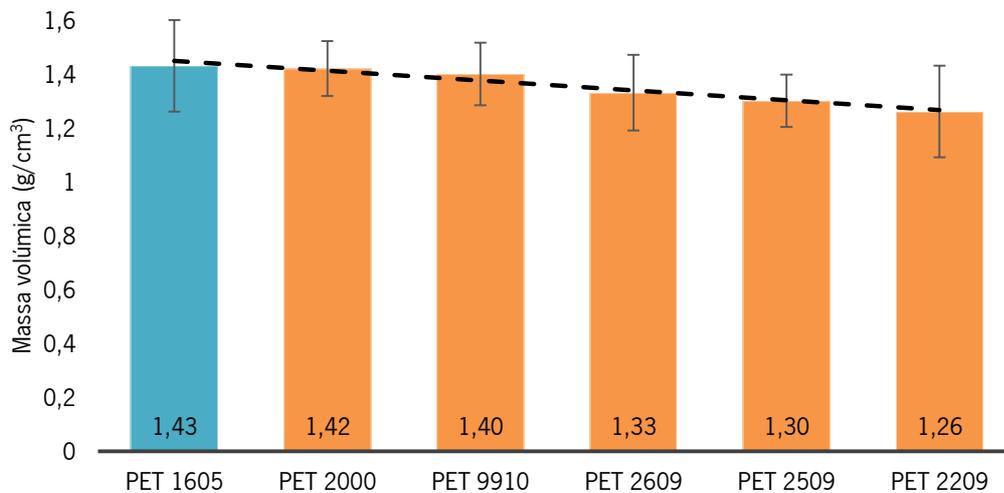
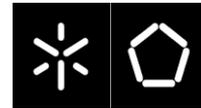


Figura 25. Massa volúmica medida das diversas matérias-primas.

A partir dos valores apresentados conclui-se que a massa volúmica das matérias-primas está compreendida entre 1.26 g/cm³ e 1.43 g/cm³. Ocorre a diminuição da massa volúmica à medida que aumenta o nível de contaminação dos materiais. Esses contaminantes são maioritariamente poliolefinas e PVC como foi possível averiguar anteriormente através da quantificação de impurezas (figura 19) cuja massa volúmica ronda os 0.9 g/cm³ [32], inferior à do PET (1.32-1.42 g/cm³) levando à diminuição desta propriedade nos materiais reciclados.

1.5 Teor de humidade

Na figura 26 observa-se que o teor de humidade para todos os materiais em estudo é inferior a 1%, sendo o valor inferior do PET virgem.

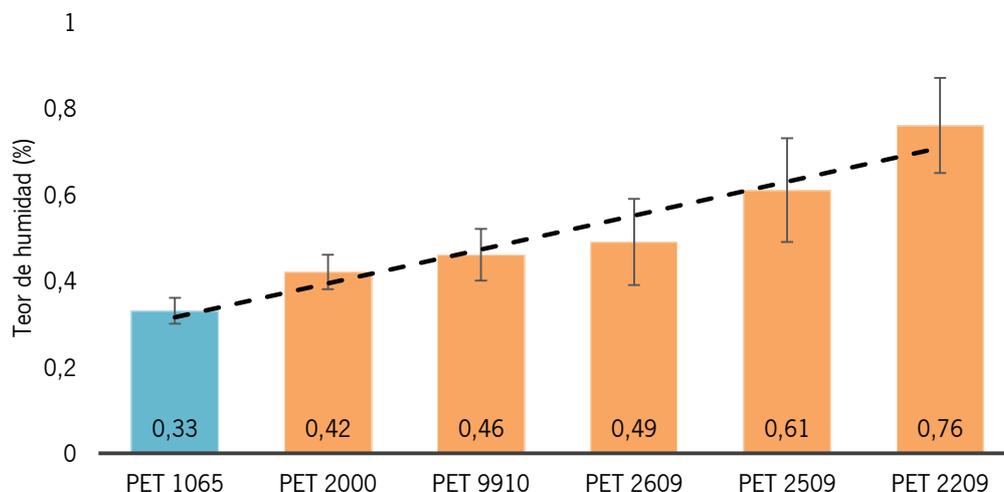
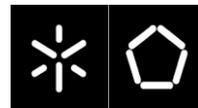


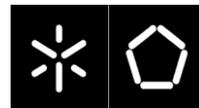
Figura 26. Teor de humidade das matérias-primas em estudo.

Tendo em conta a ficha técnica do PET 2000 fornecida pela entidade de reciclagem de plásticos (tabela II) , o teor de humidade vai de encontro ao valor registado (inferior a 1%).

Observa-se o aumento do teor de humidade à medida que a contaminação dos materiais aumenta, sendo o valor superior para o PET 2209, com o valor de 0.76 %.

O valor admissível do teor de humidade para o processamento dos flocos de PET reciclado é de 0.5 % [13], valores acima de 0.5 % levam à degradação do PET, uma vez que a quantidade de água, atua como agente de degradação hidrolítico deste polímero. Deste modo, verifica-se que apenas o PET 2509 e 2209, não cumprem tal especificação.

De forma a reduzir o teor de humidade e a possibilidade de hidrólise do PET recomenda-se um ciclo de secagem durante 4h a 170°C anteriormente a qualquer utilização das matérias-primas.



2. Caracterização pormenorizada do PET 2000

Como o PET 2000 é o produto final da produção com as dimensões de granulado entre 0,6 mm e 10 mm, este teve uma relevância maior e foi estudada a sua composição em pormenor. Para tal, inicialmente numa amostragem de 100 g foi dividido todos os materiais existentes nessa quantidade de material, seguindo-se à identificação e caracterização de cada um deles através da medição da massa volúmica, da análise por espectroscopia de infravermelhos com a transformada de Fourier (FTIR) e pela análise térmica através de DSC.

Na figura 27 apresenta-se a amostra recolhida para caracterização que será realizada através da divisão a olho nu dos distintos materiais, consoante a cor, o aspeto e tato.



Figura 27. Aspeto visual da amostragem de 100g de PET 2000.

Através da separação dos materiais presentes na amostragem de PET 2000 foi possível identificar as matérias-primas presentes na tabela XIII, com a designação de A1 a A11.

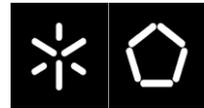
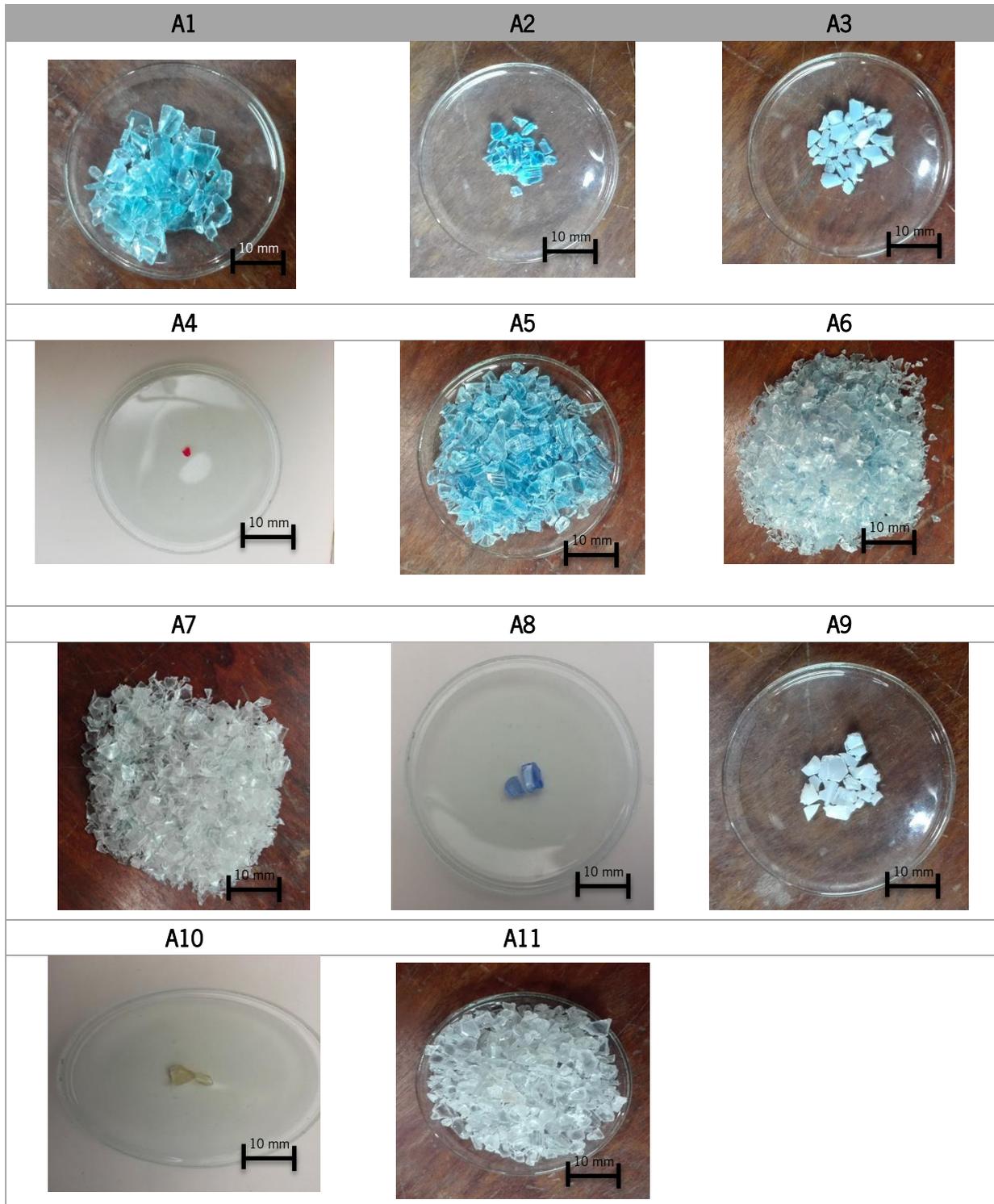
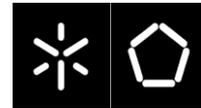


Tabela XIII. Aspeto visual dos distintos materiais presentes na amostragem de PET 2000.





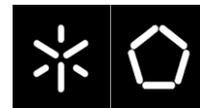
A observação a olho nu leva à constatação de que os materiais A1, A2 e A5 bem como os A7 e A11 têm a mesma natureza. No caso de A7 e A11, apesar de serem idênticos não apresentam a mesma natureza. As partículas de A11 possuem maior brilho e dureza comparadas com A7. As partículas A2 possuem maior brilho que A2 e A5 enquanto A5 tem uma elevada dureza em comparação com os restantes.

Na tabela XIV encontra-se a quantificação dos materiais encontrados (A1 a A11) em cada uma das amostragens realizadas. Apresentando-se a média e desvio padrão de cada um dos materiais presentes.

Tabela XIV: Valores da percentagem das amostragens de PET 2000.

	Amostragem 1	Amostragem 2	Amostragem 3	Média
A1	1,71	2,25	2,36	2,11±0.35
A2	1,01	1,85	1,65	1,50±0.44
A3	1,46	2,39	2,22	2,02±0.5
A4	0,01	0	0	0
A5	7,76	7,62	7,33	7,57±2,2
A6	38,2	37,08	35,2	36,83±1.52
A7	37,01	32,56	36,44	35,34±2.42
A8	1,8	2,98	3,54	2,77±0.89
A9	1,84	1,98	2,14	1,99±0.15
A10	1,08	0	0	0,36±0.62
A11	8,13	11,29	9,12	9,51±1.62

Conclui-se que A6 e a A7 se encontram em maior quantidade na amostragem, possuindo cerca de 72% da proporção do PET 2000. Estes dois materiais são partículas das embalagens de garrafas de plástico usuais, alterando apenas a coloração. A6 possui a cor transparente azulada enquanto A7 é apenas transparente. O material designado por A4 apenas esteve presente na amostragem 1, sendo a matéria-prima com menor contributo para a composição do material estudado.



Com o intuito de identificar cada uma das matérias-primas presentes na amostragem de PET 2000 procedeu-se à caracterização destes, através de FTIR, ensaios de DSC e medição da massa volúmica.

Na figura 28 a 30 apresentam-se os espectros de FTIR para os materiais encontrados no PET 2000. Através da observação dos espectros observa-se que alguns deles contêm bandas de absorção muito similares (anexo 3). Como é o caso dos espectros de A3, A5, A8 e A11, bem como os espectros de A4, A6, A7 e A10 e os de A1, A2 e A9. De seguida, encontram-se a análise de cada conjunto de espectros com as bandas caraterísticas assinaladas.

Análise dos espectros A3, A5, A8, A11

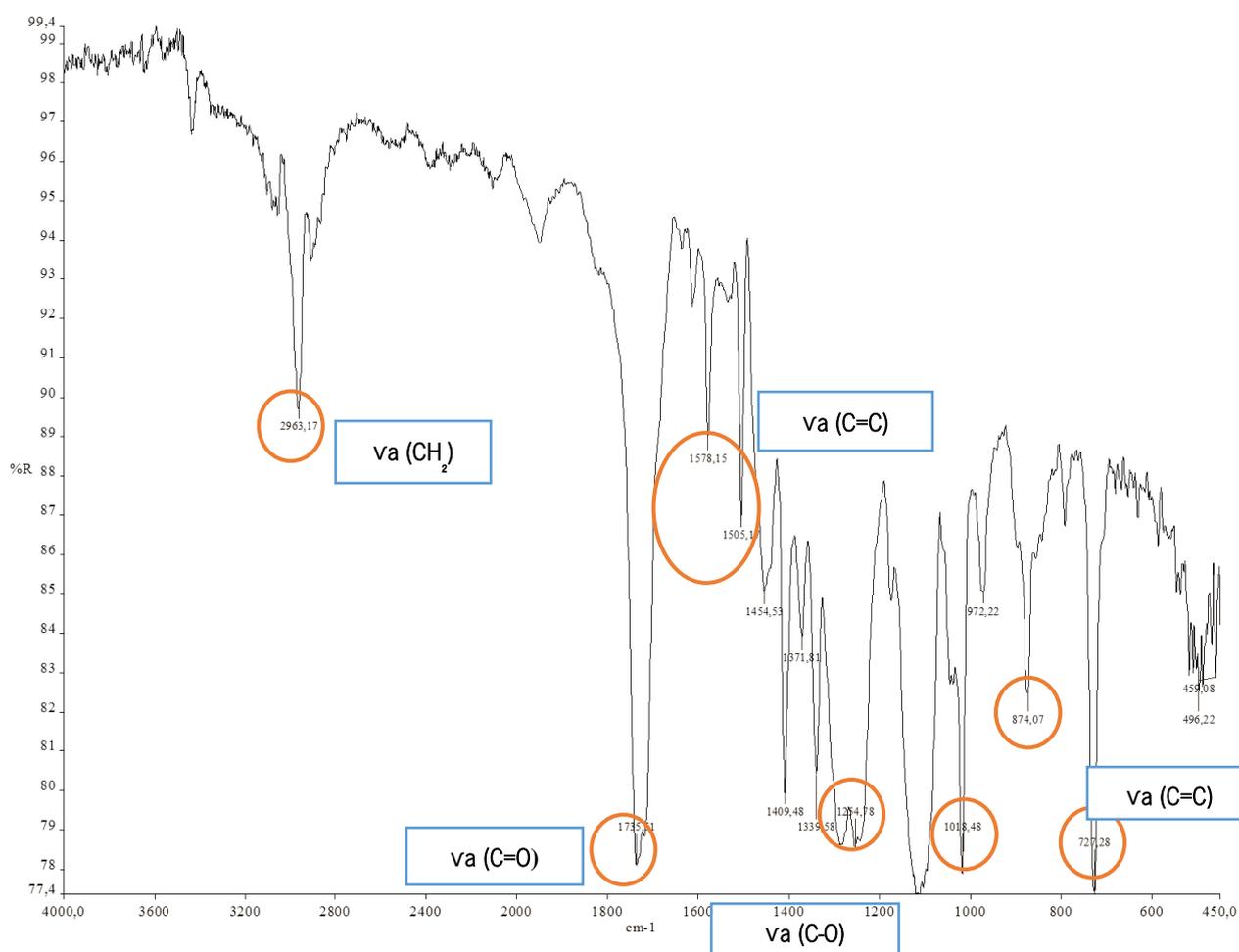
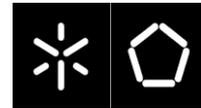


Figura 28. Espectro de FTIR de A3 com as bandas caraterísticas assinaladas.

A banda forte de 2963 cm⁻¹ representa o modo de vibração de estiramento anti-simétricos de CH₂ enquanto a de banda de 1735 cm⁻¹ corresponde ao grupo funcional de C=O. As vibrações de



estiramento do C=C a 1578 cm^{-1} e 1505 cm^{-1} representam a presença do anel benzênico. A banda assinalada a 728 cm^{-1} corresponde à substituição meta do anel benzênico enquanto a parasubstituição do anel de benzênico é representada pela banda 874 cm^{-1} , ambas indicam a presença de um ácido tereftálico e isoftálico. O grupo -COO encontra-se assinalado pelas bandas 1254 cm^{-1} e 1111 cm^{-1} , correspondendo às vibrações do grupo -CO .

Análise dos espectros A4, A6, A7 e A10

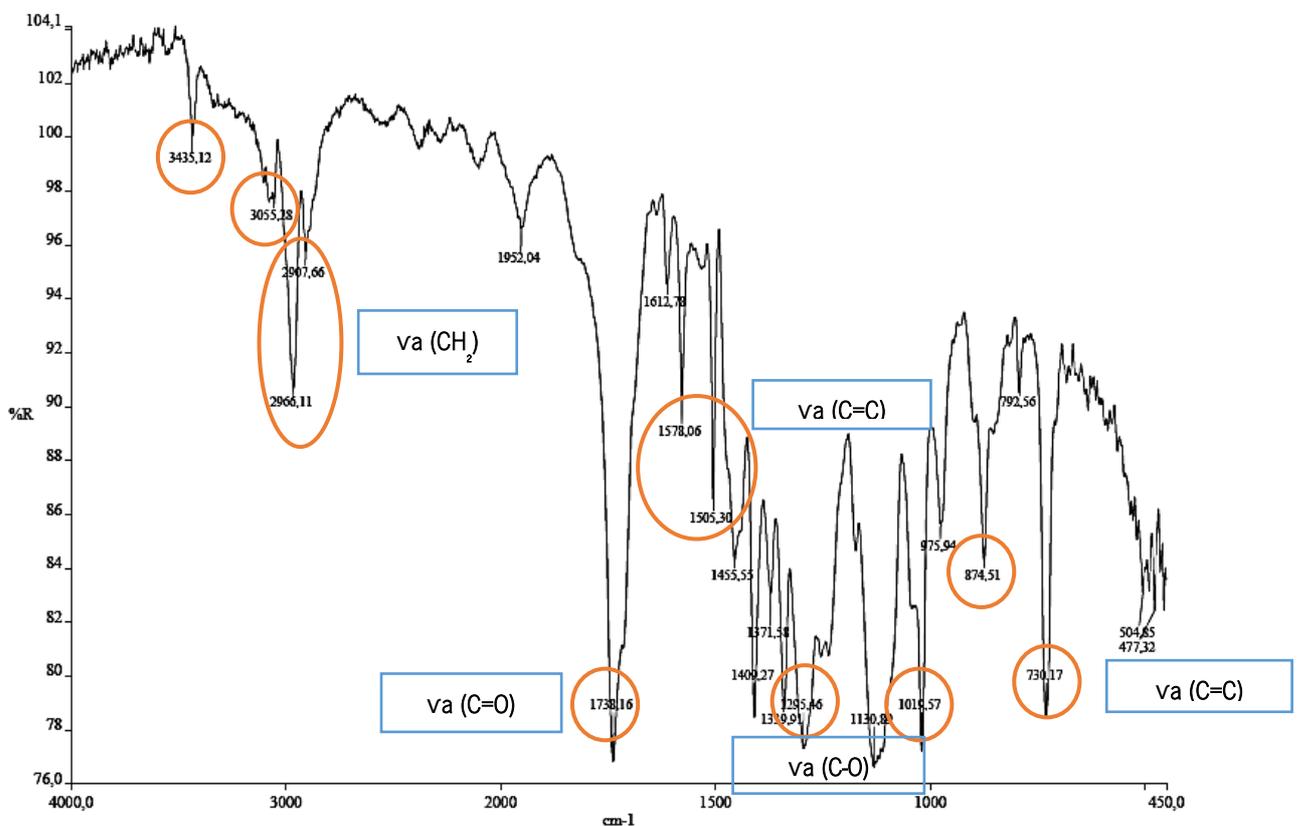
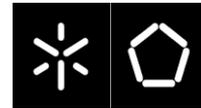


Figura 29. Espectro de FTIR de A6, com as bandas características assinaladas.

As bandas fortes a 1738 cm^{-1} e 730 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento do C=O e as bandas de absorção a 2907 cm^{-1} e 2966 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de estiramento simétricos e anti-simétricos do CH_2 e grupo do etileno, respetivamente. A presença do anel benzênico é



estabelecida pelas vibrações de estiramento do =C-H a 3055 cm^{-1} e as vibrações de estiramento de C=C a 1505 cm^{-1} e 1578 cm^{-1} . A paradistribuição dos anéis benzênicos é representada pela banda 874 cm^{-1} . A banda de absorção 2966 cm^{-1} é subscrita pelo estiramento simétrico do -CH- do poliestireno. O grupo -COO encontra-se assinalado pelas bandas 1295 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , correspondendo às vibrações do grupo -CO. A banda de absorção de 3435 cm^{-1} corresponde ao grupo funcional O-H.

Análise dos espectros A1, A2 e A9

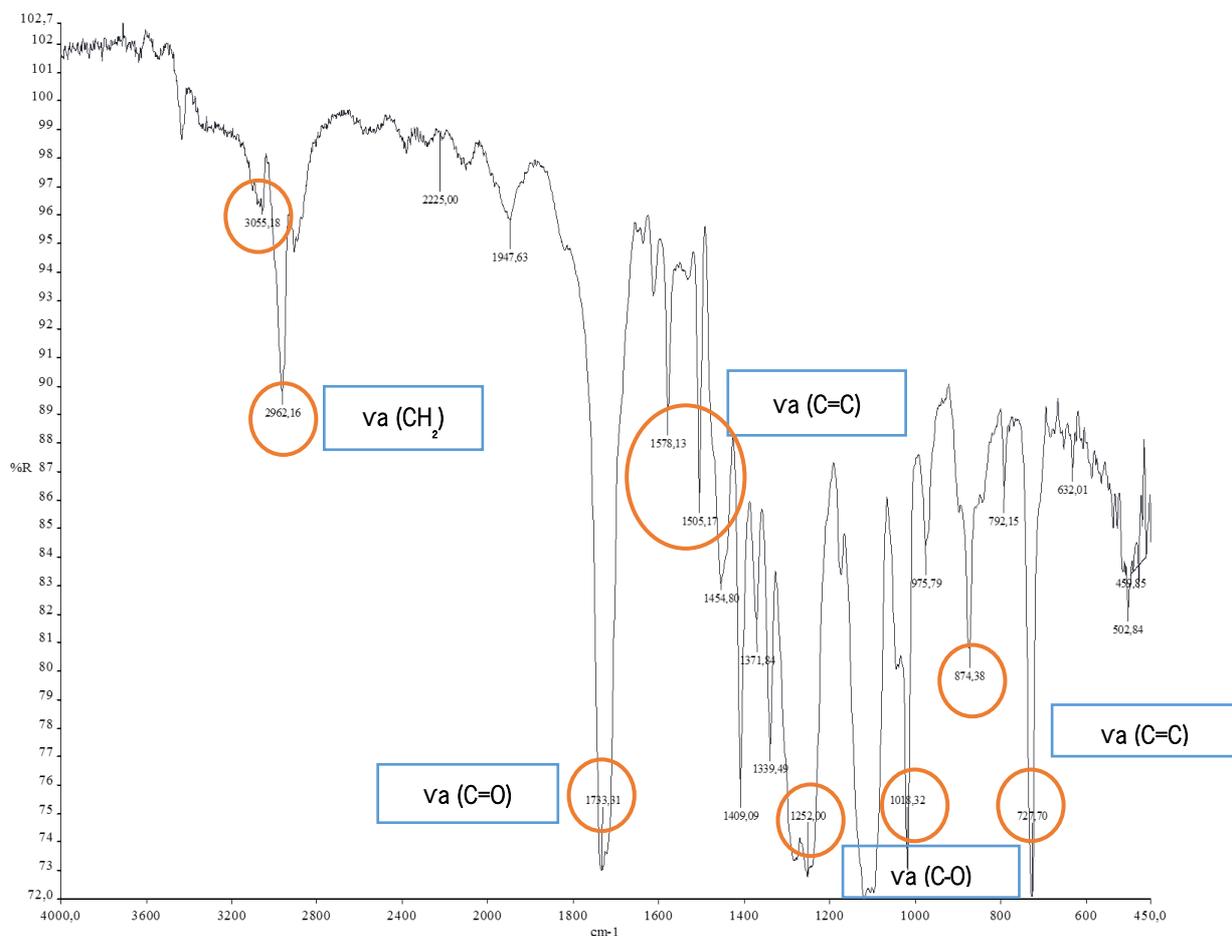


Figura 30. Espectro de FTIR de A2, com as bandas características assinalas.

Pela análise dos diversos espectros conclui-se que o material em questão é o PET. Embora as bandas de absorção não sejam as mesmas nos espectros analisados, todos possuem as bandas de absorção de infravermelhos características deste material, como se observa na tabela XV.

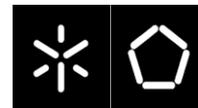


Tabela XV: Bandas de absorção típicas do PET.

Relativamente ao PET	
Frequência (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1265	C-O
1110	C-H
730	C=C
Relativamente ao poliéster	
1700-1750	C=O
1020-1250	C-O
2960-3000	CH ₂

O PET é uma molécula linear que existe quer no estado amorfo quer no estado semicristalino. No estado semicristalino as moléculas estão organizadas e formam esferulites.

A figura 31 apresenta a estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PET.

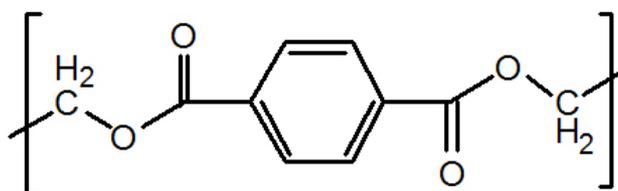
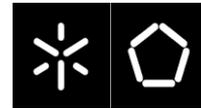


Figura 31. Estrutura química da unidade repetitiva de PET.

Quando o grupo éster se encontra ligado a um anel aromático, a vibração de estiramento C=O absorve a frequências mais baixas, 1720 cm⁻¹. A parte aromática é facilmente identificável pelo estiramento C=C do anel a 1150, 1600-1500, 1235 cm⁻¹ e um ou mais modos de deformação a 850-700 cm⁻¹. Dois picos característicos do tereftalato na região da vibração de estiramento C-H a 1110 e 1263 cm⁻¹.

A banda a 725 cm⁻¹ surge a menores frequências do que é usual para um anel benzénico devido à extensa deslocalização do sistema de electrões π na molécula (anel benzénico parassubstituído devido à deformação do protão do anel benzénico).

Relativamente à identificação de outros materiais à exceção do PET, como a presença de PE, não dá para distinguir por FTIR, pois o PE tem apenas ligações C-C e C-H, que também estão presentes no

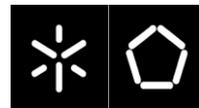


PET, e por isso aparecem sempre no espectro. Quanto ao PVC, que é o problema maior (o "cancro" do PET), o FTIR dá uma noção se está lá em grande quantidade ou não, mas se for uma contaminação muito pequena, o FTIR não tem uma resolução suficiente para avaliara sua presença. No entanto, uma contaminação da ordem dos 50 ppm pode ser dramática para o processamento do PET (pode induzir a hidrólise do PET, pois o PVC degrada com a formação de HCl [24]). Nos espectros analisados não parece haver PVC, embora alguns tenham uma pequena banda entre 600 e 650 cm^{-1} , gama característica do material. De salientar, que a quantidade de PVC no PET 2000 ronda os 30 ppm, como foi quantificado através do ensaio da quantificação de impurezas.

Seguiu-se a caraterização pormenorizada do PET 2000 com a medição da massa volúmica. A tabela XVI mostra a massa volúmica dos materiais presentes na amostragem de PET 2000.

Tabela XVI. Dados resultantes da massa volúmica dos materiais de A1 a A11.

	Massa volúmica (g/cm^3)
A1	1,36
A2	1,43
A3	1,39
A4	1,45
A5	1,38
A6	1,39
A7	1,43
A8	1,33
A9	1,28
A10	1,32
A11	1,4



Os valores da massa volúmica variam entre 1.28 g/cm³ e 1.43 g/cm³. Tendo em conta o valor de massa volúmica registado anteriormente na figura 25 para o PET 2000, 1.42 g/cm³ e calculando a massa volúmica das partículas de A1 a A11 encontradas nas amostragem do PET 2000 com a percentagem de cada, o valor é de 1.40 g/cm³.

De seguida encontra-se o estudo da análise térmica das partículas presentes nas amostragens de PET 2000 através dos ensaios de DSC. As diferentes características registadas nos materiais podem estar relacionadas com as propriedades do material bem como a orientação sofrida durante o processamento. Na figura 32 encontram-se os traços de DSC referentes ao 1º varrimento dos materiais de A1 a A11.

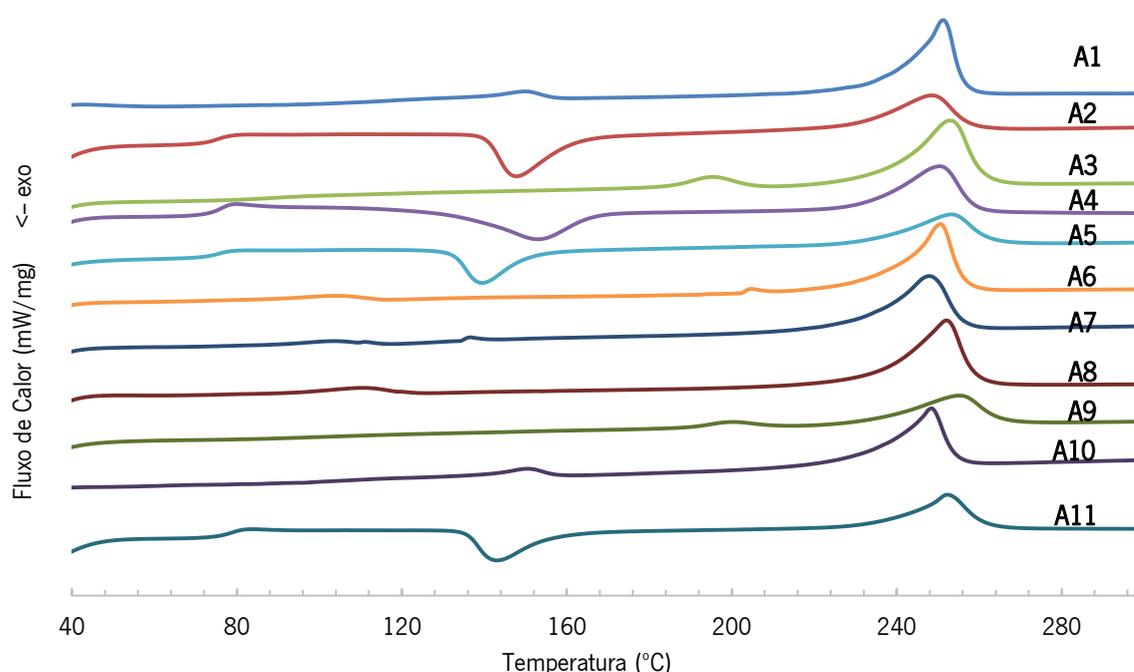
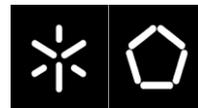


Figura 32. Traços de DSC referentes ao 1º varrimento dos materiais de A1 a A11.

O primeiro varrimento mostra a presença de materiais de natureza distinta ao PET. Observa-se diferentes picos de fusão nos traços apresentados. Com o auxílio da tabela VI procedeu-se à identificação de todos os materiais.

A partícula A1 apresenta um pico de fusão aos 150°C e outro aos 251°C, podendo-se referir que estamos perante uma mistura de PP com PET. No caso de A2, A4, A5 e A11 os traços resultantes são



de PET, uma vez que possuem as temperaturas típicas deste material. Para A3 os picos de fusão identificados são aos 195°C e 253°C, podendo ser uma mistura de PVC com PET. A partícula A6 possui três picos de fusão, cujas temperaturas são de 104°C, 195°C e 250°C, sendo respetivamente, PE-LD, PVC e PET. No caso de A7 os picos de fusão identificados são aos 136°C e 248°C, sendo PE-HD e PET, a natureza da mistura. Para A8, os valores dos picos de fusão são de 110°C e 252°C, sendo PE-LD e PET. A partícula designada A9 possui os picos de fusão às temperaturas de 200°C e 255°C, tendo como natureza PVC e PET e por último A10 com os picos de fusão de 151°C e 248°C, identifica-se por PP e PET.

Os materiais identificados estão de acordo com as possíveis contaminações do PET reciclado descritos na tabela IV. Como estamos perante o material mais limpo, PET 2000, estas impurezas encontram-se em pequenas quantidades.

De forma a eliminar todo o histórico térmico das partículas e averiguar-se a composição dos materiais reciclado fez-se um aquecimento até 300°C, e foi realizado um arrefecimento controlado a 20°C/min. Na figura 33 e tabela XVII apresentam-se os resultados obtidos no segundo varrimento pelos ensaios de DSC realizados nos materiais presentes na amostragem de PET 2000.

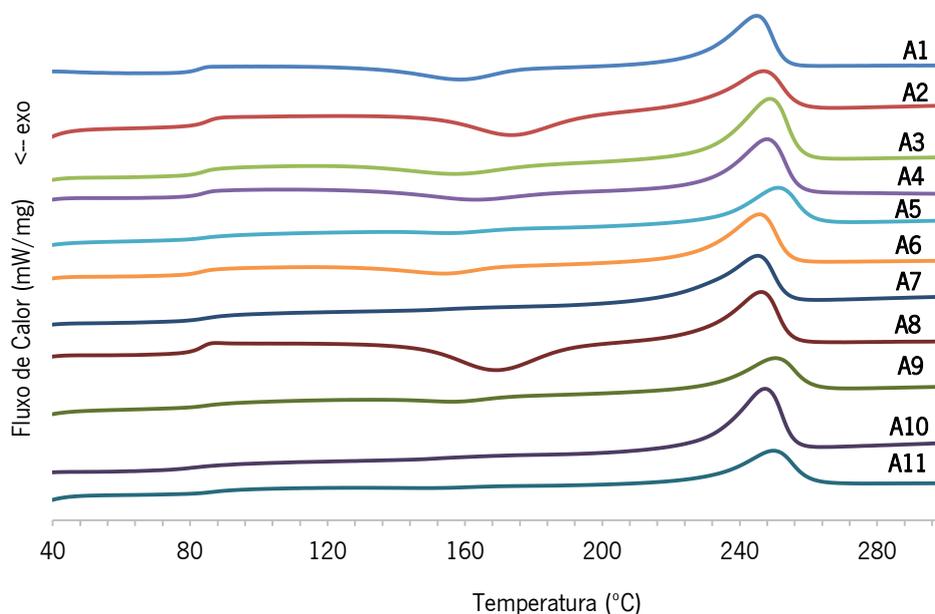


Figura 33. Traços de DSC referente ao 2º varrimento dos materiais de A1 a A11.

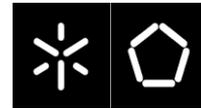


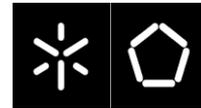
Tabela XVII: Dados resultantes dos ensaios de DSC referentes do 2º varrimento dos materiais A1 a A11.

	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	x_c (%)
A1	82,1	158,8	245,1	12,6
A2	85,6	173,7	246,9	9
A3	84	157,6	248,9	20,5
A4	83,3	162,2	247,1	21,3
A5	86,8	155,0	251,2	17,7
A6	84	153,8	245,8	19,3
A7	86,2	-	245,3	25,6
A8	83,5	169,3	246,4	4,6
A9	87,5	156,2	250,5	14,8
A10	83,9	-	247,3	29,4
A11	87,3	-	252,3	20,3

O PET 2000 é composto por materiais de PET com características diferentes, sendo que apesar de terem propriedades térmicas idênticas, a cristalização do material é diferente, sendo que em alguns dos casos cristalizam muito pouco (< 10%) e outros estão aptos a cristalizar até 30%.

Os materiais A6 e A7, uma vez que são a proporção maior do PET 2000 têm maior relevância. Estes apresentam uma percentagem de cristalinidade de 19.3 e 25.6 e pela observação a olho nu, a sua composição será a das típicas garrafas de plásticos, com o tom transparente azulado e transparente esbranquiçado, respetivamente.

Conclui-se que todas as partículas encontradas são da mesma natureza, PET, uma vez que apresentam as gamas típicas para as características térmicas deste material (figura 11), comprovando a eficácia da linha de reciclagem mecânica ocorrida desde os materiais pós-consumo até ao produto final resultante.



3. Processamento de peças por moldação rotacional

O processo de moldação rotacional é caracterizado pelos ciclos longos de processamento e por isso não é adequado para qualquer tipo de material. Salienta-se que o processamento de PET por moldação rotacional ainda não foi testado, não havendo qualquer referência bibliográfica sobre o assunto.

A monitorização do ciclo de moldação rotacional tem sido alvo de constantes evoluções ao longo dos anos, inicialmente os parâmetros do processo e o nível de cura de uma peça eram definidos por tentativa erro, passando a ser controlados a tempo real pelo operador através de um gráfico, como o apresentado na figura 33. Este tipo de controlo resulta em tempos de ciclo mais baixos, menos desperdício de material, melhor qualidade das peças e por consequência melhores propriedades das mesmas.

Na figura 34 apresenta-se o gráfico típico do perfil de temperaturas obtidas em tempo real ao longo do processamento de uma peça de PET 2000 arrefecida a água.

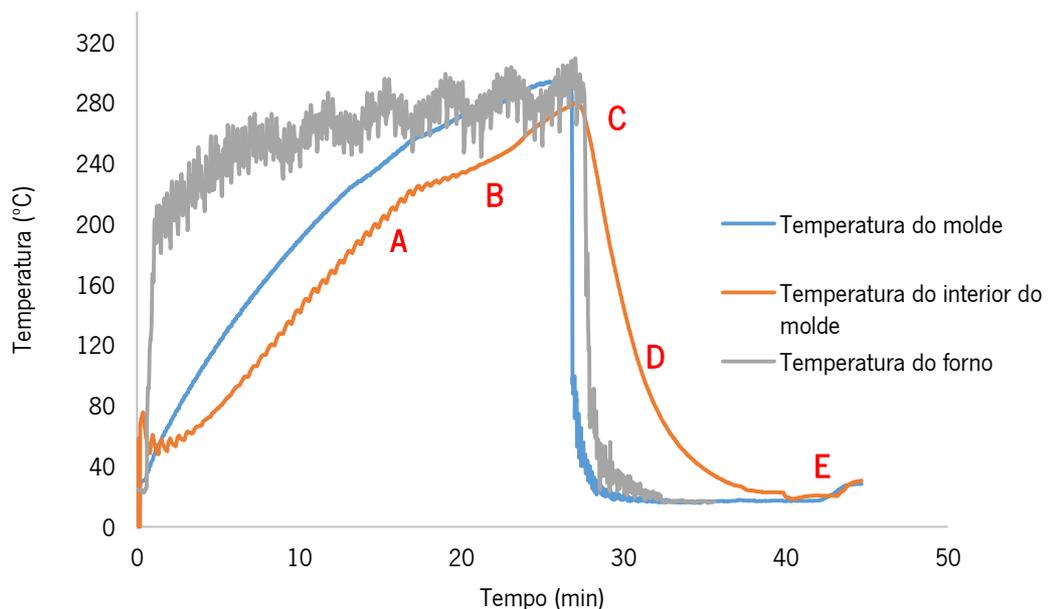
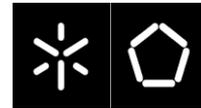


Figura 34. Perfil de temperaturas registadas no processamento de uma peça de PET 2000 arrefecida água.



Em *A* o polímero no interior do molde começa a fundir e a aderir às paredes do molde, no ponto *B* todo o polímero fundiu e aderiu às paredes do molde, o ponto *C* corresponde ao PIAT, em *D* o polímero passa gradualmente ao estado sólido, e em *E* foi atingida a temperatura de desmoldagem.

A evolução da moldação rotacional levou a desenvolvimentos na forma como os moldes passaram a ser arrefecidos. Hoje em dia, após a fase de aquecimento, o molde sai do forno e entra numa câmara de arrefecimento. Dentro da câmara, o arrefecimento pode ser feito por ar (utilizando ventoinhas) ou água ou uma combinação de ar e água. Cada tipo de arrefecimento permite arrefecer o molde a diferentes taxas de arrefecimento, de acordo com as especificações da peça a ser produzida.

Para o processamento do PET foi estudada a influência do tipo de arrefecimento nas peças produzidas, através da comparação das peças arrefecidas a água e ar. Este estudo efetuou-se devido à cristalização lenta do material, onde se pode alterar a estrutura/morfologia do PET mediante o tipo de arrefecimento existente.

Na figura 35 apresentam-se os perfis de temperatura do ar no interior do molde correspondentes ao processamento da peça de PET 2000 com o arrefecimento a água e ar.

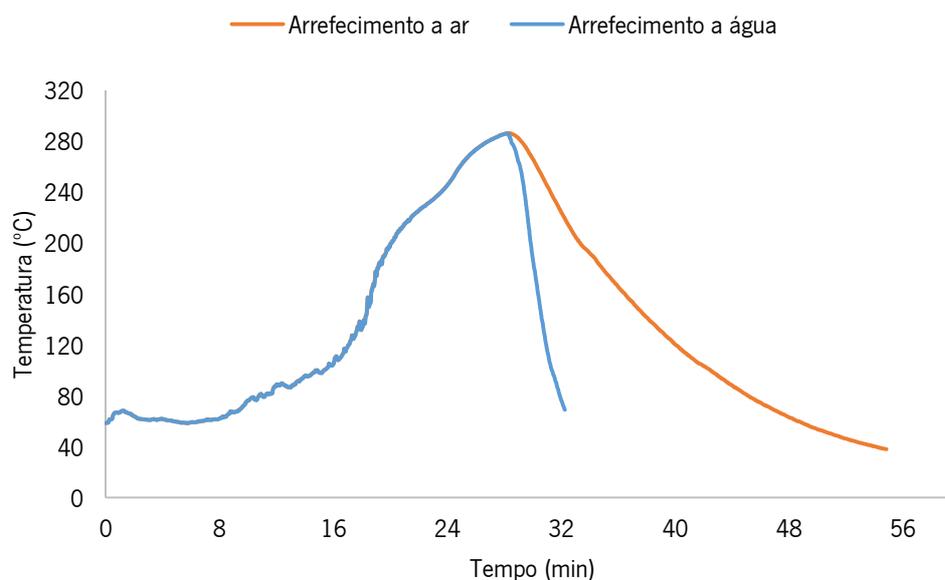
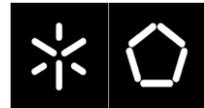


Figura 35. Temperatura do ar no interior do molde a diferentes condições de arrefecimento na peça de PET 2000.



Analisando a figura 35 verifica-se que a fase de aquecimento para os dois processos é diferente. Com o arrefecimento a água o tempo de ciclo da moldação tem a duração de 32 minutos, sendo 8 minutos da etapa de arrefecimento enquanto as moldações com arrefecimento a ar duram 56 minutos, possuindo a etapa de arrefecimento 30 minutos.

O tempo de ciclo das peças arrefecidas a ar é praticamente o dobro do tempo de ciclo das peças arrefecidas a água, ocorrendo maior cristalização nos artigos arrefecidos a ar.

O tipo de arrefecimento provoca aspetos diferentes nas peças, por exemplo para o PET 2000, como observa-se pela figura 36, através do arrefecimento a água a peça apresenta um tom translúcido enquanto a peça arrefecida a ar traduz um tom esbranquiçado.

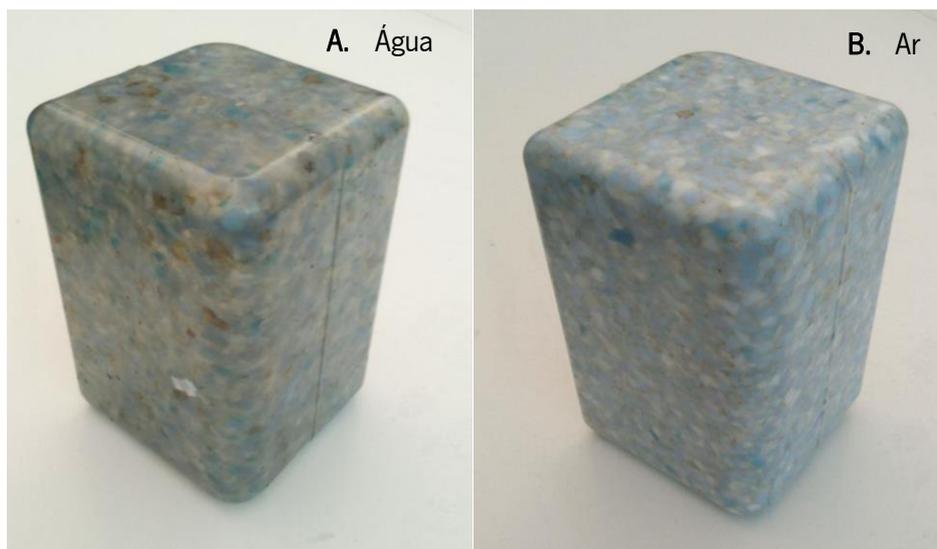
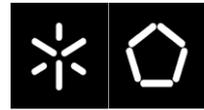


Figura 36. Aspeto visual da peça de PET 2000 com variação do arrefecimento.



A processabilidade do PET e RPET por moldação rotacional foi possível e com sucesso. Vários fatores têm de ser levados em conta no processamento destes materiais, tais como, a forma/geometria e dimensão dos materiais em estudo (granulado ou flocos), a presença de contaminantes no material reciclado e o tempo de ciclo muito longo. Estes fatores dificultam a transformação dos materiais, sendo essencial um bom controlo e otimização de todas as variáveis operárias, como foi descrito anteriormente no ponto 3.1. O controlo das variáveis operatórias é mais complicada para os materiais mais contaminados, pois as diversas impurezas com pontos de fusão diferentes e em quantidades significativas, degradam facilmente. Mesmo assim, as peças obtidas não possuem degradação e apresentam padrões interessantes.

Na tabela XVIII apresenta-se o aspeto visual de todos os materiais processados com a variação do arrefecimento, água e ar.

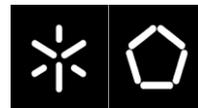
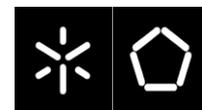


Tabela XVIII: Aspeto visual das peças rotomoldadas arrefecidas a água e ar.

	Aspeto visual	Arrefecimento a água	Arrefecimento a ar
PET 1605 (grânulo)			
PET 2000 (foco)			
PET 9910 (foco)			
PET 2609 (foco)			
PET 2509 (foco)			
PET 2209 (foco)			

Aumento da contaminação



3.1 Análise pormenorizada das peças rotomoldadas

O padrão presentes nas peças é único e apelativo. De salientar, que as amostras recolhidas para o processamento das peças ocorre de forma aleatória, originando padrões distintos devido à natureza de cada matéria-prima, gerando peças com uma aparência estética interessantes.

As figuras 37 a 42 apresentam o aspeto visual das peças rotomoldadas. O número 1 refere-se às peças rotomoldadas arrefecidas a água enquanto o número 2 refere-se ao arrefecimento a ar. Através das imagens representadas por *a*, *b* e *c* obteve-se uma análise pormenorizada da superfície dos artigos moldados, onde *a* representa a superfície observada a olho nu, *b* ilustra a superfície interna das peças observada na lupa e *c* a superfície externa das peças também obtida pela lupa.

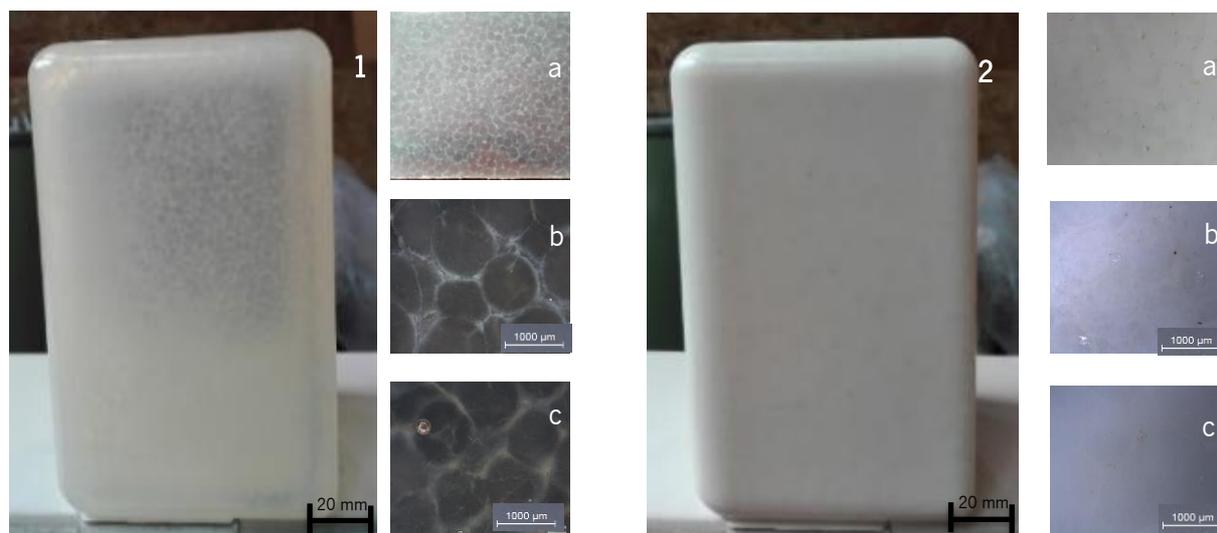


Figura 37. Peças rotomoldadas em PET 1605 (virgem em grânulos)

A peça arrefecida a água, 1, apresenta um padrão semitransparente, observando-se uns pontos brancos em toda a peça. Este fenómeno que é visto em pormenor na figura 1-b e 1-c refere-se à cristalização da união entre os grânulos, desencadeando uma má interface e conseqüente fusão incompleta destes. Tal facto deve-se às baixas pressões aplicadas, ocorrendo apenas a coesão entre os grânulos, que possuem uma geometria totalmente desenquadrada para a moldação rotacional.

A opacidade é evidente na peça arrefecida a ar, 2, uma vez que o maior tempo de arrefecimento induz a cristalização do polímero tornando a peça esbranquiçada.

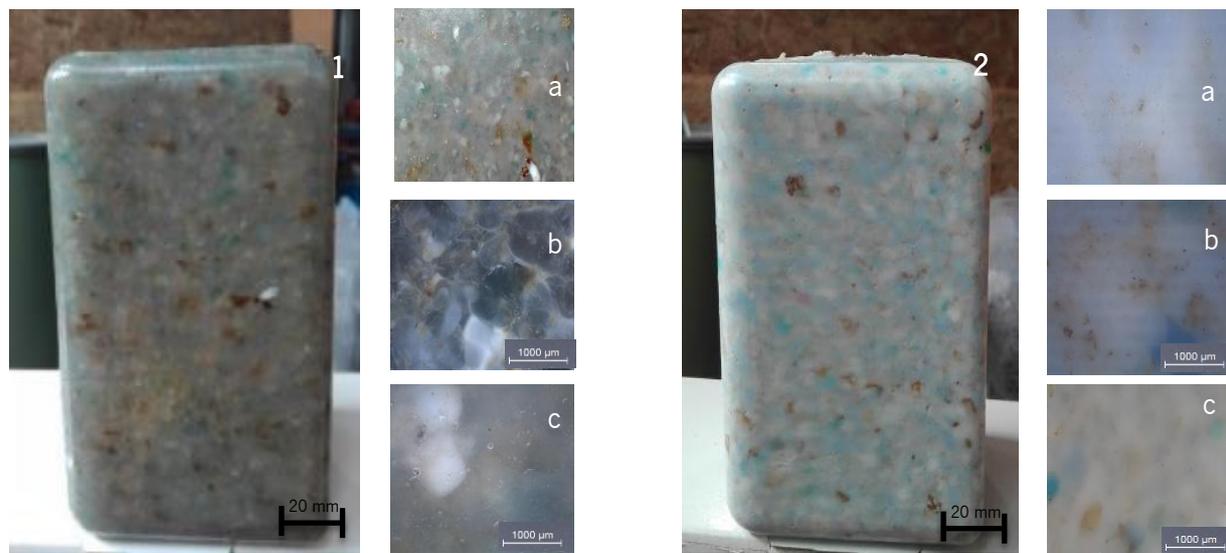
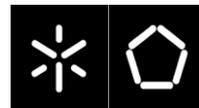


Figura 38. Peças rotomoldadas em PET 2000 (reciclado em flocos).

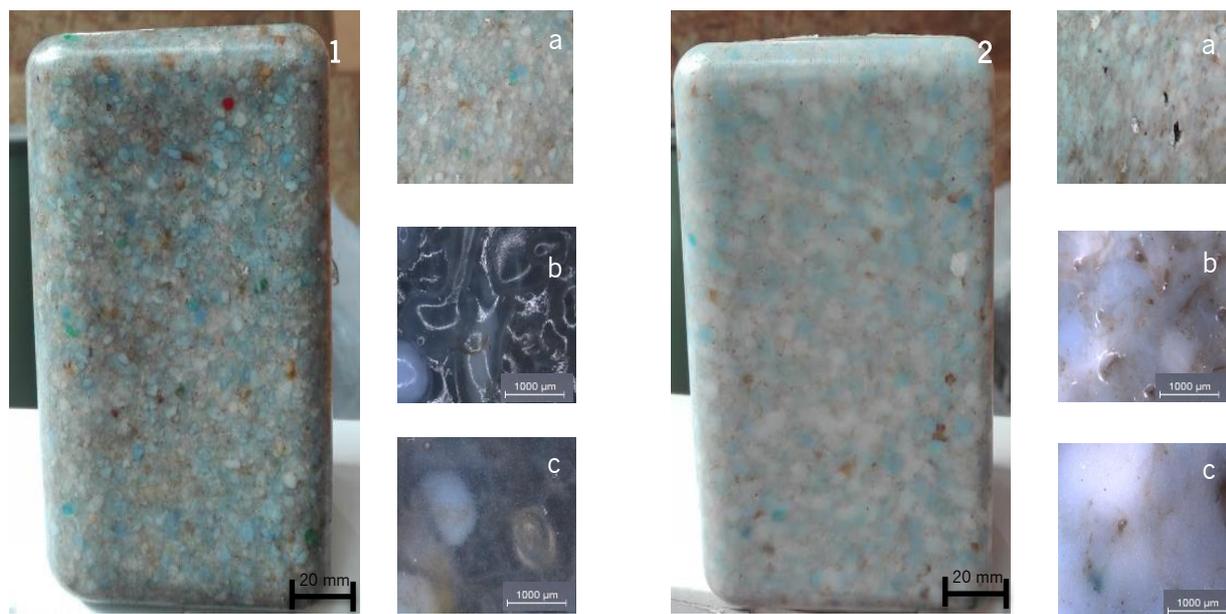
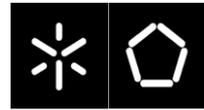


Figura 39. Peças rotomoldadas em PET 9910 (reciclado em flocos).

Nas figuras 38 e 39 é notória a presença de cores distintas nas peças, tanto nas rotomoldadas em PET 2000 como PET 9910. A cor acastanhada representa a degradação das poliolefinas, como são materiais com pontos de fusão inferiores ao do PET, quando atingem a temperatura de 290°C sofrem degradação, apresentando a cor castanha. O ponto de cor vermelha visualizado na figura 39-1 bem



como os azuis vão de encontra aos resultados obtidos anteriormente na quantificação pormenorizada do PET 2000, onde obteve-se partículas com cores distintas mas de natureza PET.

O vazio observado na figura 39-1-c refere-se á degradação de um dos contaminantes presentes no material processado devido à elevada temperatura do processamento (aproximadamente 290°C), provocando maior fragilidade nas peças.

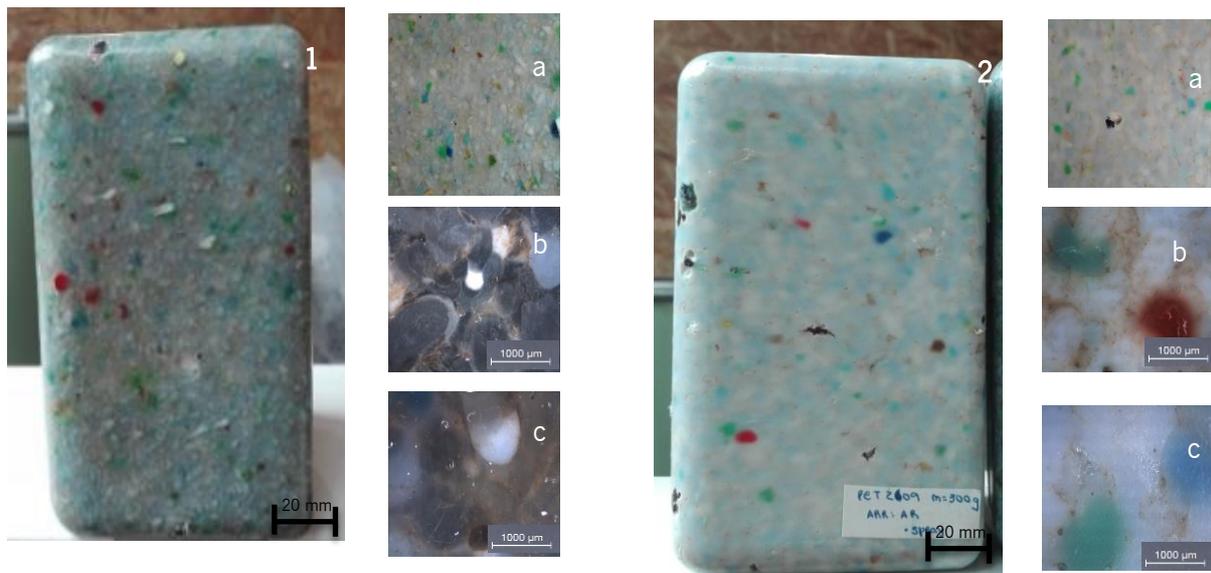


Figura 40. Peças rotomoldadas em PET 2609 (reciclado em floco).

À medida que a quantidade de contaminantes aumenta o números de vazios nas peças aumenta, como se visualiza na figura 40. A variação de arrefecimento provoca um aspeto distinto na estruturas das peças, a maior translucidez por parte das arrefecidas a água e a opacidade nas arrefecidas a ar. Embora essa diferença provocada pelo arrefecimento torna-se mesmo perceptível ao processar os materiais com contaminados. Os pontos pretos observados na peça 2 devem-se à degradação do PVC, como foi anteriormente descrito, o PVC muda para a cor preta ao degradar.

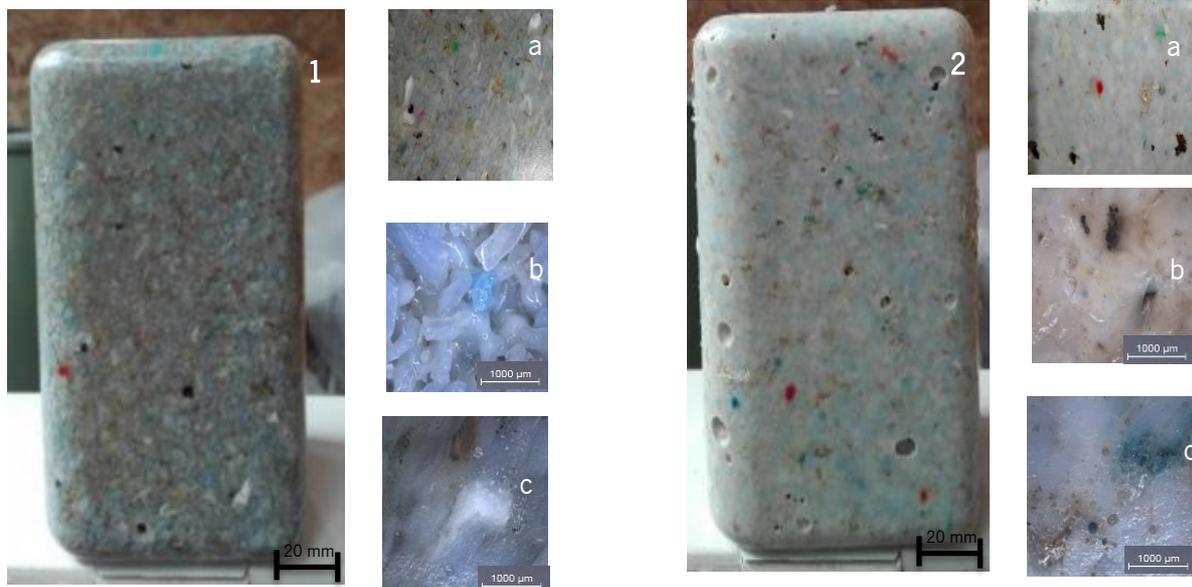
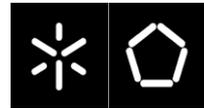


Figura 41. Peças rotomoldadas em PET 2509 (reciclado em floco).

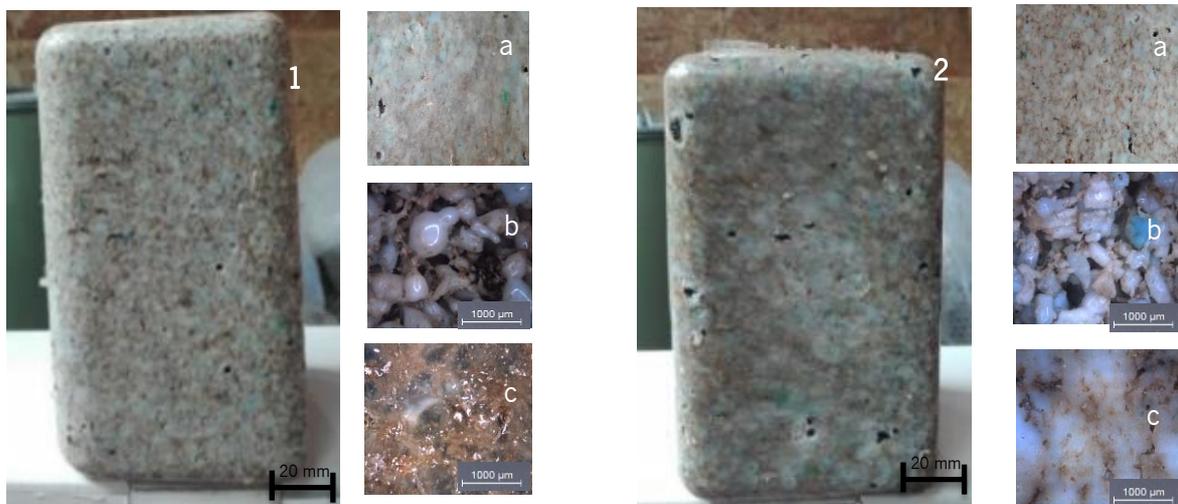
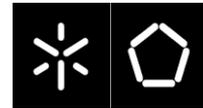


Figura 42. Peças rotomoldadas em PET 2209 (reciclado em floco).

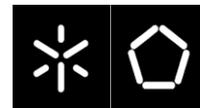
Através do processamento do material mais contaminado (PET 2509 e PET 22069) o aspeto mais escuro é evidente, figuras 41 e 42, devido à degradação das impurezas presentes na composição dos materiais. A presença de vazios é em maior número nas peças arrefecidas a ar levando à maior perda de qualidade destas peças.



A olho nu, todas as peças apresentam bom acabamento superficial na face exterior, mas nas peças processadas com arrefecimento a água é possível observar algum empeno originado pelas elevadas taxas de arrefecimento utilizado. As peças apresentam algumas bolhas de ar ao longo da espessura da parede, estando estas presentes em todas as peças processadas. Esta situação está prevista na literatura, e de acordo com esta, uma moldação com um elevado número de bolhas de ar significa que o grau de cura (termo utilizado na indústria para designar a fusão e posterior consolidação do fundido) desta foi baixo, por outro lado poucas ou nenhuma bolhas de ar estão geralmente associadas a graus de cura elevados. Desta forma, os rotomoldadores optam por obter peças com algumas bolhas de ar, de forma a garantir que não ocorre a cura excessiva e consequente degradação do polímero [59]. As peças processadas a partir dos materiais reciclados mais contaminados possuem menos bolhas de água e mais vazios, uma vez que a maior quantidade de impurezas leva à excessiva cura e posterior degradação.

De uma forma geral as peças apresentam bom acabamento superficial na face interna. A única exceção são as peças processadas a partir do PET 2509 e PET 2209, os materiais mais contaminados. Nestas peças é possível observar algumas partículas sólidas, sem ocorrer a fusão total destas. Já foi explicado anteriormente, que para estes materiais a otimização das variáveis operatórias foi mais complicada, devido à elevada quantidade de impurezas, promovendo uma rápida degradação.

Conclui-se que o processamento por moldação rotacional é possível independentemente do nível de contaminação que o material reciclado possui e da geometria das partículas. Contudo, o aumento do nível de contaminação origina o aparecimento de vazios nas peças e as partículas de maior dimensão dificultam a fusão total destas, desencadeando uma má interface na superfície interna das peças.



3.2 Caracterização das propriedades das peças rotomoldadas

Na figura 43 apresentam-se os traços obtidos para os ensaios de DSC realizados às peças rotomoldadas arrefecidas a ar (A) e a água (B).

Como o ensaio de DSC foi repetido três vezes com amostras distintas para cada tipo de arrefecimento, em anexo encontram-se as curvas de DSC de cada amostra (anexo 4 – amostras arrefecidas a ar e anexo 5- amostras arrefecidas a água).

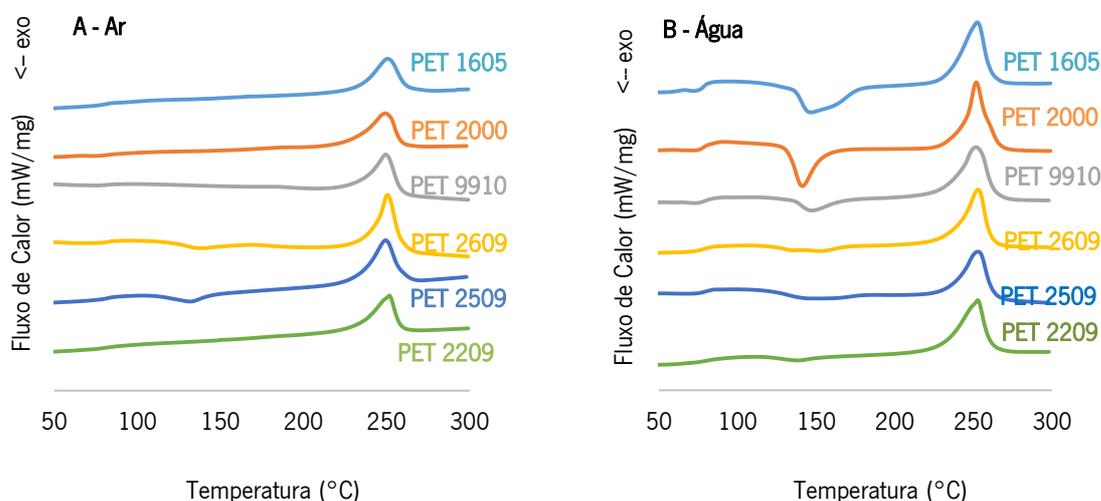
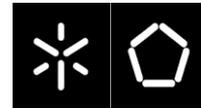


Figura 43. Curvas de DSC das peças. A: Arrefecidas a ar; B:Arrefecidas a água.

Através da análise dos traços registados observa-se um comportamento distinto devido ao tipo de arrefecimento. A temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão não são afetadas com o tipo de arrefecimento, enquanto a temperatura de cristalização a frio sofre algumas alterações. Os materiais mais contaminados possuem uma temperatura de cristalização a frio muito baixa ou praticamente nula, o que indica que o material está mais orientado ou tem maior propensão à cristalização devido à presença de contaminantes [30].

Tendo em conta os dados das tabelas XIX e XX, observa-se um aumento do grau de cristalinidade para as peças arrefecidas a ar. O que vai a favor do estudo efetuado por Tan et al. [60], que refere que as



amostras arrefecidas livremente têm a maior grau de cristalinidade, seguidas das amostras arrefecidas com ar. As amostras arrefecidas com água são as que têm menor grau de cristalinidade. Indica que aumentar a taxa de arrefecimento reduziu tanto o grau de cristalinidade como o tamanho das esferulites.

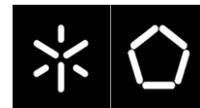
O material mais contaminado, PET 2209, possui a percentagem de cristalinidade maior. Este aumento pode estar relacionado com o fato de as impurezas funcionarem como agentes nucleantes, promovendo o desenvolvimento de zonas cristalinas no processamento.

Tabela XIX. Dados resultantes do ensaio de DSC para as peças arrefecidas a ar.

Material	T_g (°C)	T_{∞} (°C)	T_f (°C)	x_c (%)
PET 1605	80±7.1	-	251,4±0.8	25,9±2.8
PET 2000	82,7±1.6	-	250,4±1.2	27,3±2.4
PET 9910	85,3±3.1	-	252,1±2.3	27,3±2.6
PET 2609	84,3±2.5	138,7	253,1±2.6	23,7±3.2
PET 2509	80,7±1.2	152,7	253,5±0.7	15,2±3.8
PET 2209	81,2±1.8	-	251,3±0.6	28,1±4.3

Tabela XX. Dados resultantes do ensaio de DSC para as peças arrefecidas a água.

Material	T_g (°C)	T_{∞} (°C)	T_f (°C)	x_c (%)
PET 1605	81,2±5.2	143,2±4.3	252,4±0.2	10,7±4.3
PET 2000	81,9±1.3	153,8±1.3	252,8±1.3	15,8±5.3
PET 9910	83,3±4.3	145,2±3.8	251,3±2.5	16,4±8.4
PET 2609	82,4±1.8	145,8±4.5	252,3±0.8	11,7±7.6
PET 2509	80,9±4.6	136,1±2.3	253,5±0.9	18,1±2.5
PET 2209	80,3±4.6	152,7±1.8	251,5±0.7	27,5±5.3



O tipo de arrefecimento utilizado afeta a percentagem de cristalinidade e a massa volúmica das peças rotomoldadas. As amostras arrefecidas livremente têm maior percentagem de cristalinidade e maior massa volúmica, seguidas das amostras arrefecidas a ar. Os artigos arrefecidos a água são os que têm menor cristalinidade e massa volúmica. Estas conclusões são retiradas dos estudos elaborados por Cramez et. al [61] e por Tan et. al.[60].

Na figura 44 encontram-se os valores da massa volúmica das peças rotomoldadas arrefecidas a ar e a água, respetivamente.

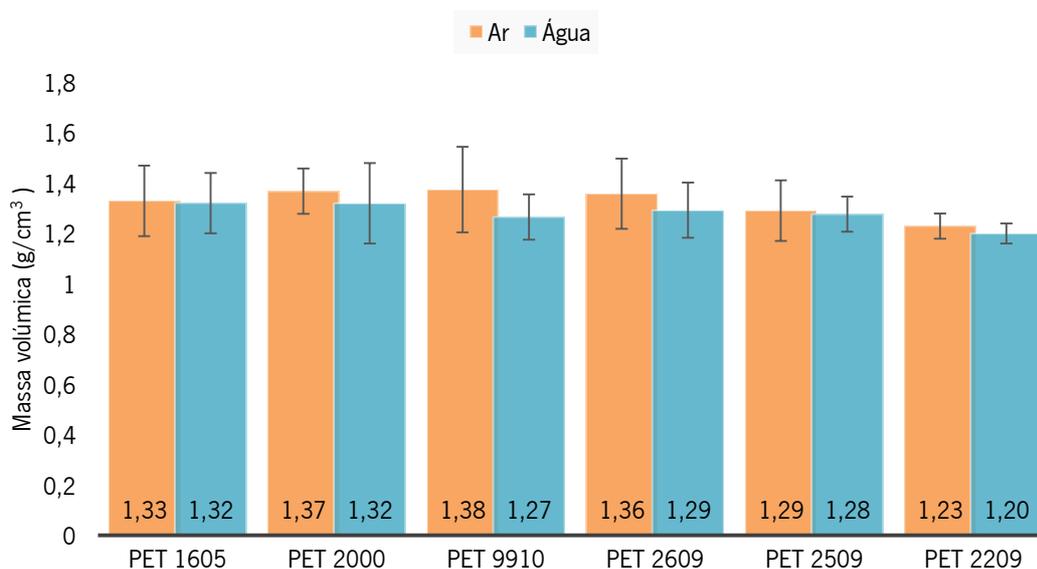
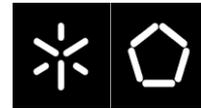


Figura 44. Massa volúmica das peças rotomoldadas arrefecidas a ar e água.

Os dados registados indicam um ligeiro aumento da massa volúmica nas peças arrefecidas a ar. A massa volúmica varia de 1.20 g/cm³ para a peça do material mais contaminada, PET 2209, arrefecida a água e 1.38 g/cm³ para a peça de PET 9910 arrefecida a ar. O material PET 2209 é o que possui menor massa volúmica, devido à maior presença de contaminantes enquanto um dos materiais reciclados mais limpos, PET 9910, possui os valores mais elevados.

Os valores apresentados estão de acordo com o estudo efectuado por Cramez et al. [61] e por Tan et. al. [60], descrito anteriormente.



A caracterização das propriedades das peças rotomoldadas seguiu-se com a análise da resistência ao impacto. Através da literatura, abordou-se que a percentagem de cristalinidade afeta a resistência ao impacto, uma vez que o aumento da cristalinidade, leva à queda da resistência ao impacto, na medida em que diminui a resposta dúctil à fratura, típica da fase amorfa [53].

Na figura 45 apresentam-se os resultados obtidos para a resistência ao impacto de peças rotomoldadas, com o arrefecimento a ar e água.

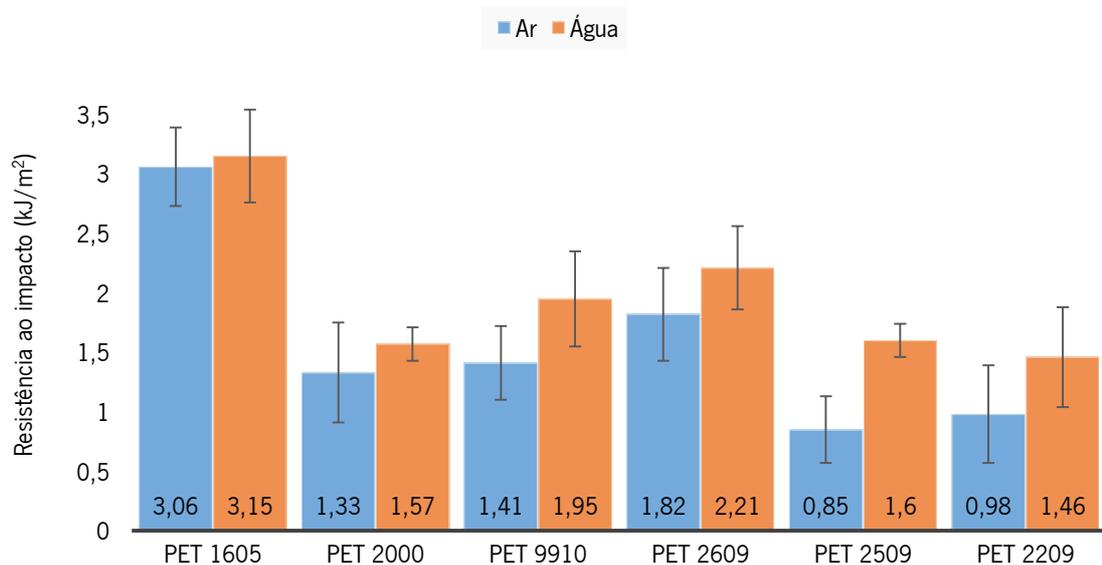
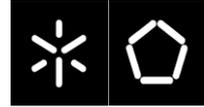


Figura 45. Efeito dos tipos de arrefecimento na resistência ao impacto das peças rotomoldadas.

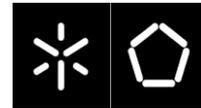
Este ensaio permitiu avaliar de que forma a resistência ao impacto é influenciada pela variação do tipo de arrefecimento. Os valores registados da resistência ao impacto estão compreendidos entre 3.15 kJ/m² e 0.85 kJ/m², sendo o valor superior das peças processadas com o PET 1605, material virgem, arrefecidas a água e o valor menor das peças rotomoldadas a partir do material PET 2509, com o arrefecimento a ar. Verificou-se que os artigos arrefecidos a ar apresentam menor resistência ao impacto que os artigos arrefecidos a água. Este facto vai de acordo com a literatura, uma vez que o maior tempo de arrefecimento leva a uma maior cristalização do polímero, ocorrendo a redução da fase amorfa e consequente diminuição da resposta do material à fratura, reduzindo a propriedade de resistência ao impacto [53].



Também verifica-se que o valor da resistência ao impacto para o PET Virgem, de 3.06 kJ/m² e 3.15 kJ/m² nas peças arrefecidas a ar e água, respectivamente. Segundo outras fontes [62,63] os valores tabelados para a resistência ao impacto do PET virgem são de 4 a 6.5 kJ/m², sendo os valores registados são ligeiramente inferiores.

Nos materiais reciclados a resistência ao impacto diminui à medida que o nível de contaminação aumenta, demonstrando a perda de qualidade das peças. Tal facto também é visível a olho nu, uma vez que as peças recicladas com maior contaminação têm maior fragilidade, com o aparecimento de vazios e aglomerados de contaminantes como o PVC fundidos (pontos pretos presentes nos artigos).

Capítulo V- Conclusão



O presente trabalho teve como finalidade adequar o processamento de diferentes matérias-primas de PET reciclado por moldação rotacional. Os materiais reciclados foram obtidos ao longo da linha de reciclagem mecânica, contendo diferentes níveis de contaminação, tamanho e forma das partículas.

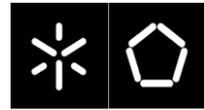
Verificou-se que o mecanismo de reciclagem mecânica é um processo eficiente, uma vez que o produto final (PET 2000) possui percentagens mínimas de contaminantes, não sendo em causa a processabilidade deste material. Identificou-se com o ensaio de análise de impurezas os contaminantes presentes nos materiais reciclados, sendo estes poliolefinas, PVC e metal.

Através da caracterização dos materiais em estudo verificou-se que o índice de fluidez aumenta à medida que o nível de contaminação aumenta, podendo estar associado à presença de materiais orgânicos, etiquetas de papel e borrachas. O teor de humidade também aumenta da mesma forma, levando a uma maior probabilidade da hidrólise do PET nos materiais mais contaminados, o que poderá provocar defeitos nas moldações.

O processamento por moldação rotacional efetuou-se com sucesso para todos os tipos de materiais, surgindo peças com aspetos interessantes e distintos. A elevada aleatoriedade dos materiais reciclados e o tipo de arrefecimento efetuado são as variáveis responsáveis pelas peças diferenciadas. A geometria/forma das partículas dos materiais em estudo não favorece o processo de moldação rotacional (grânulos ou flocos), ocorrendo em alguns casos a fusão incompleta das partículas provocando uma má interfase na superfície interna das peças. Para contrariar este aspeto sugere-se a micronização dos materiais.

As peças arrefecidas a água têm tempos de ciclo de 40 minutos, enquanto com o arrefecimento a ar, o tempo de ciclo aumenta para os 50-60 minutos. Concluindo-se que, arrefecimento a água é mais curto, o que beneficia o processo, evitando a possibilidade de degradação dos materiais durante o ciclo bem como a diminuição da fragilidade das peças, devido ao arrefecimento mais brusco, tornando o material mais amorfo.

Nos ensaios de impacto verificou-se um aumento da resistência ao impacto com o aumento da taxa de arrefecimento. Isto acontece porque nos ensaios de impacto as peças têm de absorver de forma rápida a energia que lhes é imposta pelo pêndulo. Para absorver esta energia são solicitadas as zonas mais amorfas das peças, zonas essas que existem em maior quantidade nas peças arrefecidas com maiores taxas de arrefecimento (arrefecimento a água).



Propostas para trabalhos futuros

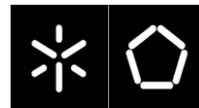
De maneira a dar continuidade ao trabalho de investigação efetuado, pode sugerir-se as seguintes ideias para trabalhos futuros:

□ Otimizar o processamento dos materiais por moldação rotacional, utilizando o material micronizado, visto que é o mais favorável para a técnica de moldação rotacional;

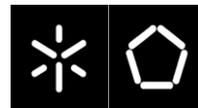
□ Prosseguir com a caracterização dos produtos obtidos abordando a rigidez e aparência final (brilho);

□ Realizar ensaios de impacto por queda de dardo à temperatura ambiente e a temperaturas negativas. De acordo com um artigo de Einar Voldner na revista RotoWorld a resistência ao impacto por queda de dardo é afetada em cerca de 50% quando se utiliza cerca de 40% de material reciclado [64]. Seria importante a realização destes ensaios de forma a verificar o quanto é afetada a resistência ao impacto por dado, ao utilizar material 100% reciclado.

Referências Bibliográficas



-
- [1] **MERCADO DE PROCURA PARA O PET.** Reviplast: 14 maio 2012. Disponível em: <<http://reviplast.wordpress.com/2012/05/14/mercado-de-procura-para-o-pet/>>. Acesso em: 12 jan. 2015.
- [2] GOJE, A. S.; MISHRA, S.. Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products. **Macromolecular Materials And Engineering.** Wiley-vch Verlag, 10 abr. 2003. p. 326-336.
- [3] PLASTVAL (Org.). **Localização geográfica da indústria recicladora.** Disponível em: <<http://plastval.pt/>>. Acesso em: 12 dez. 2015.
- [4] SOCIEDADE PONTO VERDE (Org.). **Relatório de Atividades de 2015.** Dafundo: Sociedade Ponto Verde, 2015. 119 p. Disponível em: <http://www.pontoverde.pt/5_3_publicacoes.php>. Acesso em: 18 abr. 2016.
- [5] EMPA (Suíça) (Org.) **Materials.** Sustec – Sustainable Technology Cooperation. Disponível em: <https://www.wmpa.ch/web/empa>. Acesso em: 14 set 2015.
- [6] BAYER, Forrest L.. The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics. **Food Additives & Contaminants.** Londres, p. 661-670. 10 jan. 2009.
- [7] SOARES, Eufemia P. et al. Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas. **Polimeros.** São Paulo, p. 206-212. 09 jan. 2002.
- [8] SILVA, Talita de C.; MIRANDA, Leila Figueiredo de. **Estudo comparativo das propriedades do poli(tereftalato de etileno) virgem e reciclado.** São Paulo: Universidade Mackenzie, 2003. 24 p.



[9] PETCORE EUROPE (Org.). **Petcore Europe Activities**. Disponível em: <<http://petcore-europe.org/>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

[10] SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurelio de. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quím. Nova**. São Paulo, p. 65-72. fev. 2005.

[11] PAWLAK, Andrzej et al. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal: Elsevier**. Amsterdam, p. 1875-1884. 1 set. 2000.

[12] GOTTESMAN, Roy T.. Separation of poly (vinyl chloride) from poly(ethylene terephthalate) and other plastics using automatic sortation devices. **Macromolecular Symposia**. Weinheim, p. 133-143. maio 1992.

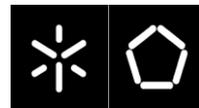
[13] AWAJA, Firas; PAVEL, Dumitru. Recycling of PET. **European Polymer Journal: Elsevier**. Amesterdam, p. 1453-1477. jul. 2005.

[14] BRANDRUP, J. (Ed.). **Recycling and Recovery of Plastics**. Munich: Hanser Publishers, 1996. 893 p.

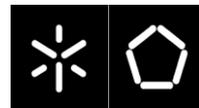
[15] LETRAS, Misael Carapinha. **Reciclagem de Plásticos: Identificação de contaminantes e estratégias de valorização dos resíduos industriais**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Perfil de Engenharia Sanitária, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.

[16] BROGNOLI, Ronei. **Desenvolvimento da Qualidade na Reciclagem de Plásticos**. Esteio: Escola de Educação Profissional Senai Nilo Bettanin, 2006. 23 p.

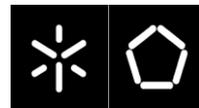
[17] TUKKER, Arnold. **Plastics waste: feedstock recycling, chemical recycling and incineration**. Smithers Rapra Publishing, 2002.



- [18] AL-SALEM, S.m.; LETTIERI, Paola; BAEYENS, J.. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress In Energy And Combustion Science: Elsevier**. Amsterdam, p. 103-129. fev. 2010.
- [19] NAVARRO, R. et al. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. **Journal Of Materials Processing Technology: Elsevier**. Amsterdam, p. 110-116. 1 jan. 2008.
- [20] PETCORE. **Processing**. Disponível em: <<http://www.petcore.co.uk/content>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- [21] SANTOS, Antonio Claudio dos. **Estudo da reciclagem do Poli(tereftalato) de etileno- PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências - Área de Tecnologia Nuclear., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [22] STAHL I., BEIER P-M.; **Sorting of plastics using the electrostatic separation process.**; Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, vol. 5,p. 395–401.2000.
- [23] ARNOLD, J. C.; MAUND, B.. The properties of recycled PVC bottle compounds. 1: Mechanical performance. **Polymer Engineering & Science**. Hoboken, p. 1234-1241. jul. 1999.
- [24] BURAT, Firat; GÜNEY, Ali; KANGA, M. Olgaç. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. **Waste Management: Elsevier**. Amsterdam, p. 1807-1813. jun. 2009.



- [25] LAMANTIA, Francesco Paolo. **Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste**. Toronto: University Of Palermo, 1996. 199 p.
- [26] TAKOUNGSAKDAKUN, Thongchai; PONGSTABODEE, Sangobtip. Separation of mixed post-consumer PET-POM-PVC plastic waste using selective flotation. **Separation And Purification Technology: Elsevier**. Thailand, p. 248-252. 1 abr. 2007.
- [27] CARVALHO, M. Teresa et al. Optimization of Froth Flotation Procedure for Polyethylene Terephthalate Recycling Industry. **Polymer Engineering And Science**. p. 157-162. jan. 2012.
- [28] EREMA PLASTIC RECYCLING SYSTEMS. **CompETence from the Number One. Flexible turnkey systems from a single source**. Disponível em: <<http://www.erema.at/>>. Acesso em: 22 mar. 2015.
- [29] KARAYANNIDIS, George P.; ACHILIAS, Dimitris S.. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Materials And Engineering**. Wiley-vch Verlag, p. 128-146. 2 fev. 2007.
- [30] TORRES, N.; ROBIN, J.; BOUTEVIN, B.. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. **European Polymer Journal: Elsevier**. Amsterdam, p. 2075-2080. 1 out. 2000.
- [31] OMNEXUS. **PolyethyleneTerephthalate**. Disponível em: <<http://www.omnexus.com/tc/polymerselector/polymerprofiles.aspx>>. Acesso em: 12 jan. 2016.
- [32] DROBNY, Jiri George. **Polymers for Electricity and Electronics: Materials, Properties, and electronics**. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc, 2011. 278 p.



[33] VIANA, Júlio C.; ALVES, Natália M.; MANO, João F.. Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**. p. 2174-2184. dez. 2014.

[34] GOMES ,F. C. **Efeito da Incorporação de partículas Inorgânicas na deformabilidade e propriedades finais do Poli(tereftalato de etileno) para embalagens**. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, 2009.

[35] SILVA, Paulo Gil dos Santos. **Inovação ambiental na gestão de embalagens de bebidas em Portugal**. 2002. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Gestão de Tecnologia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2002.

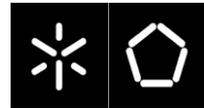
[36] ILSI -INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE (Bélgica). **Polyethylene Terephthalate (PET) for food packaging applications**. Bruxelas: Ilsi -international Life Sciences Institute, 2000. 20 p.

[37] LÓPEZ, María del Mar Castro et al. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. **Materials Chemistry And Physics**. Madrid, p. 884-894. 15 out. 2014.

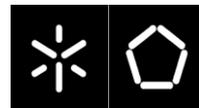
[38] ELAMRI, A. et al. Mechanical characterization of melt spun fibers from recycled and virgin PET blends. **Journal Of Materials Science**. Mulhouse, p. 8271-8278. 28 jun. 2007.

[39] MODARRES, Amir; HAMED, Hamidreza. Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes. **Materials & Design: Elsevier**. Babol, p. 8-15. set. 2014.

[40] KHARITONOV V. V.; PSIKHA B. L.; ZAIKOV G. E. Inhibition Mechanisms of Sterically Hindered Phenols in Oxidizing Low-Density Polyethylene Melt: Mathematical Modelling. **Journal International Journal Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials**.Moscow, p. 171-182. 17 jan. 1995.



- [41] CRAWFORD, R. **Rotational Moulding of Plastics (Polymer Engineering Series, 2)**. Research Studies Pre, 1996. 272 p.
- [42] OLINEK J.; ANAND C.; BELLEHUMEUR C. T. Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding. **Polymer Engineering & Science**. Calgary, p. 62-73. jan. 2005.
- [43] WHITE, James L.; CHOI, David D.. **Polyolefins Processing, Structure Development, and Properties**. Munich: Hanser Publishers, 2005. 406 p.
- [44] ABDULLAH, M.Z.; BICKERTON, S.; BHATTACHARYYA, Debes. Enhancement of convective heat transfer to polymer manufacturing molds. **polymer Engineering And Science**. Auckland, p. 114-124. jan. 2005.
- [45] CRAWFORD, Roy J; THRONE, James L. **Rotational Molding Technology**. New York: Plastic Design Library, 2002. 399 p.
- [46] ECOIBERIA. **Produtos**. Disponível em: <<http://www.ecoiberia.pt>>. Acesso em: 20 set. 2015.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5991 - 15**: Standard Practice for Separation and Identification of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Contamination in Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Flake. West Conshohocken: Astm International, 2015. 20 p. v. 8.
- [48] BONILLA, Jose V.; LOBO, Hubert. **Handbook of Plastics Analysis**. New York: Marcel Dekker, 2003. 631 p.
- [49] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Tokyo: American Chemical Society, 1999. 190 p.



[50] MALHEIRO, Maurício José Aires. **Avaliação de metodologias de calibração e fenômenos de transferência de calor em DSC's**. 2006. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, 2006.

[51] GÖREN, Pelin. **Caracterização térmica, mecânica e ótica de nanocompósitos de PET/TiO₂**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, 2011.

[52] ROTOWORLDMAG (Org.). **About rotomolding**. Disponível em: <<https://rotoworldmag.com/recycling-rotational-molding/>>. Acesso em: 6 fev. 2015.

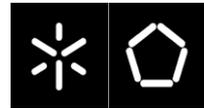
[53] MANCINI, Sandro D.; ZANIN, Mari. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. **Polimeros**. São Paulo, p. 34-40. fev. 2002.

[54] GUAN, Jia Y.; WANG, Li-hui; PORTER, Roger S.. Planar deformation of amorphous poly(ethylene terephthalate) by stretching and forging. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Massachusetts, p. 687-691. jun. 1992.

[55] TANJAN, M et al. Characterisation and Rheological Behavior of Recycled PET Modified by Chain Extending. In: 4TH THAILAND MATERIALS SCIENC AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 4., 2006, Thailand. **Livro de Resumos**. Thailand Science Park Convention Center. 2006. p. 65 - 72.

[56] MARTIN-GULLÓN, I.; ESPERANZA, M.; FONT, R.. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**. Alicante, p. 635-650. 1 abr. 2001.

[57] MANO, Eloisa B. et al. Plastic Wood From Urban Waste Recycled Plastics as a Substitute for Lumber. **Polimeros: Ciências e Tecnologias**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 1, p.19-24, abr. 1994.



[58] PETERSON, Jeffery D.; VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A.. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). **macromolecular Chemistry And Physics**. Weber, p. 775-784. mar. 2011.

[59] GODINHO, J S; A CUNHA,; CRAWFORD, R J. Prediction of the mechanical properties of polyethylene parts produced by different moulding methods. **Journal Of Materials: Design And Applications: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L**. Belfast, p. 179-191. jul. 2002.

[60] TAN, S.B. et al. Internal cooling in rotational molding—A review. **Polymer Engineering & Science**. Belfast, p. 1683-1692. set. 2011.

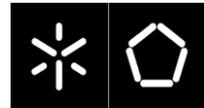
[61] CRAMEZ, M. C.; OLIVEIRA, M. J.; CRAWFORD, R. J.. Effect of nucleating agents and cooling rate on the microstructure and properties of a rotational moulding grade of polypropylene. **Journal Of Materials Science**. Guimarães, p. 2151-2161. maio 2001.

[62] EQUIPOLYMERS. **BISNEINEX**. Disponível em: <<http://equipolymers.com/bisneinex/index.html>>. Acesso em: 14 jun. 2016.

[63] DHLAMINA. **I materiali**. Disponível em: <<http://www.dhlamina.it/applicazioni/i-materiali>>. Acesso em: 14 jun. 2016.

[64] ROTOWORLDMAG. **Recycling rotational molding**. Disponível em: <<http://rotoworldmag.com/recycling-rotational-molding/>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

Anexos



Anexo 1 – Restantes curvas de degradação obtidas no TGA

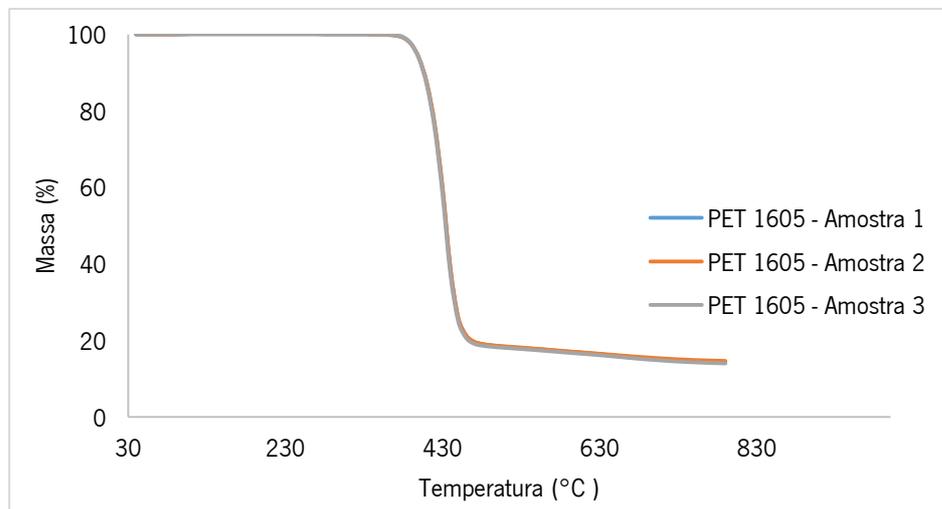


Figura 46. Curvas de degradação do PET 1605.

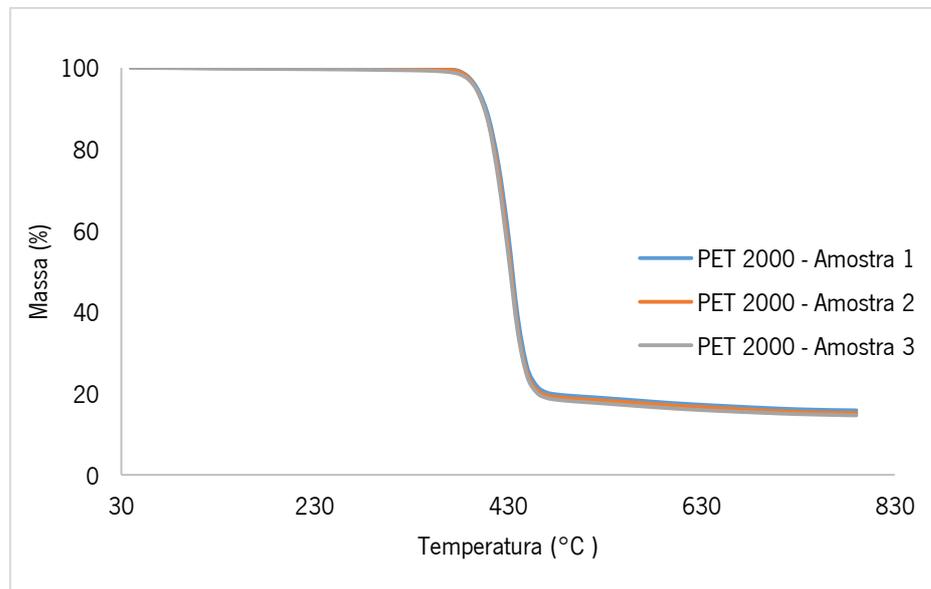


Figura 47. Curvas de degradação do PET 2000.

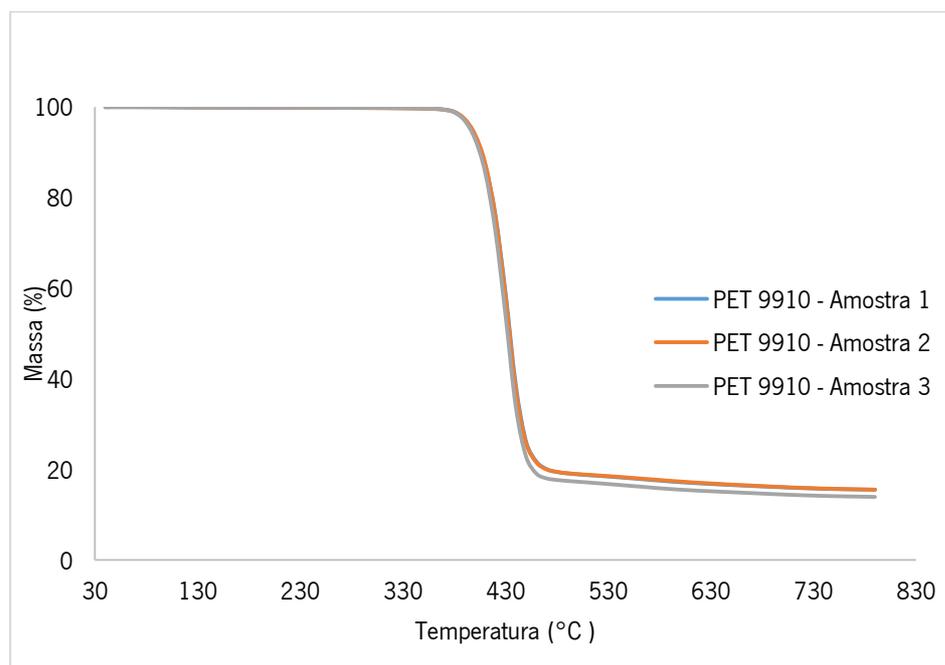
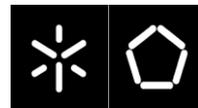


Figura 48. Curvas de degradação do PET 9910.

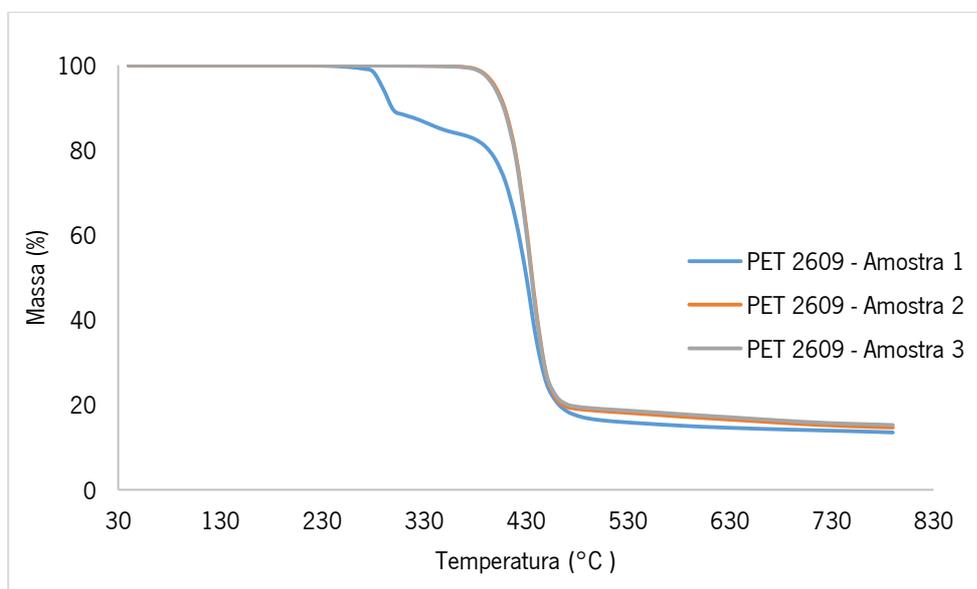


Figura 49. Curvas de degradação do PET 2609.

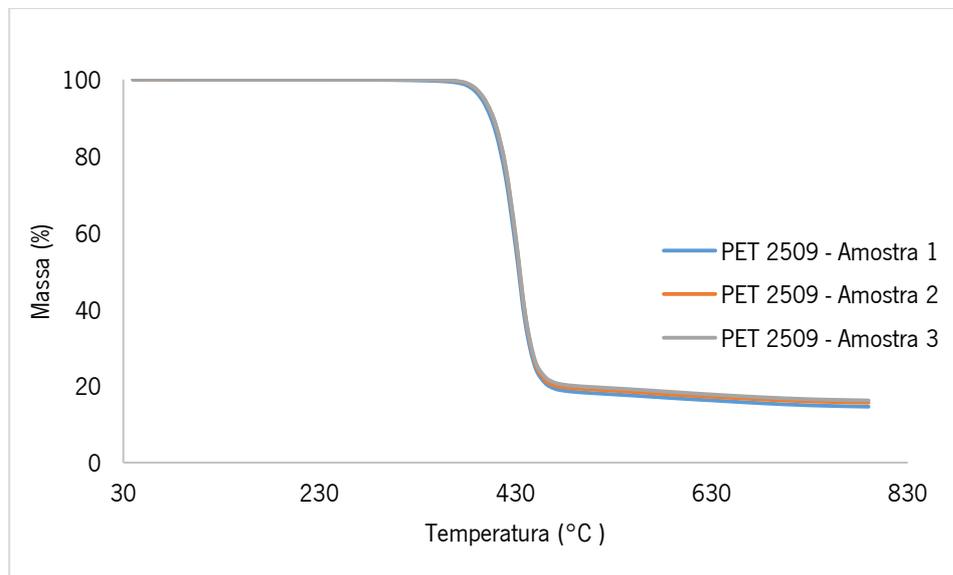
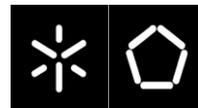


Figura 50. Curvas de degradação do PET 2609.

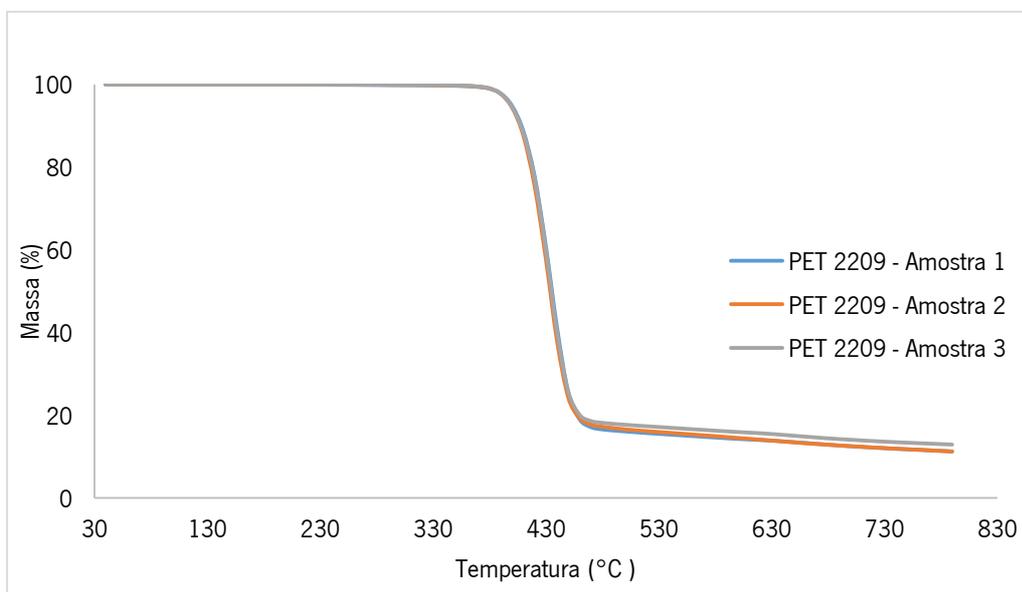
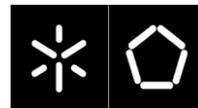


Figura 51. Curvas de degradação do PET 2209.



Anexo 2 – Restantes curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento

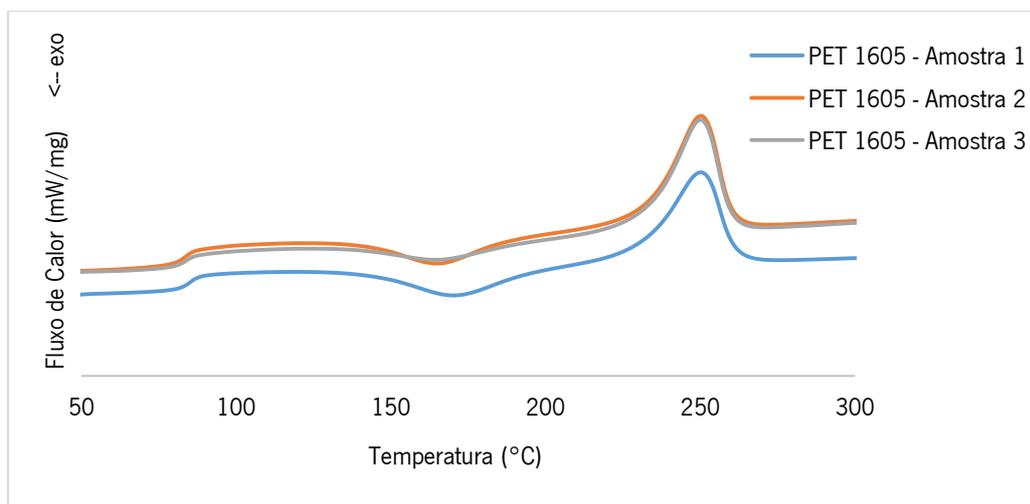


Figura 52. Curvas de DSC do PET 1605.

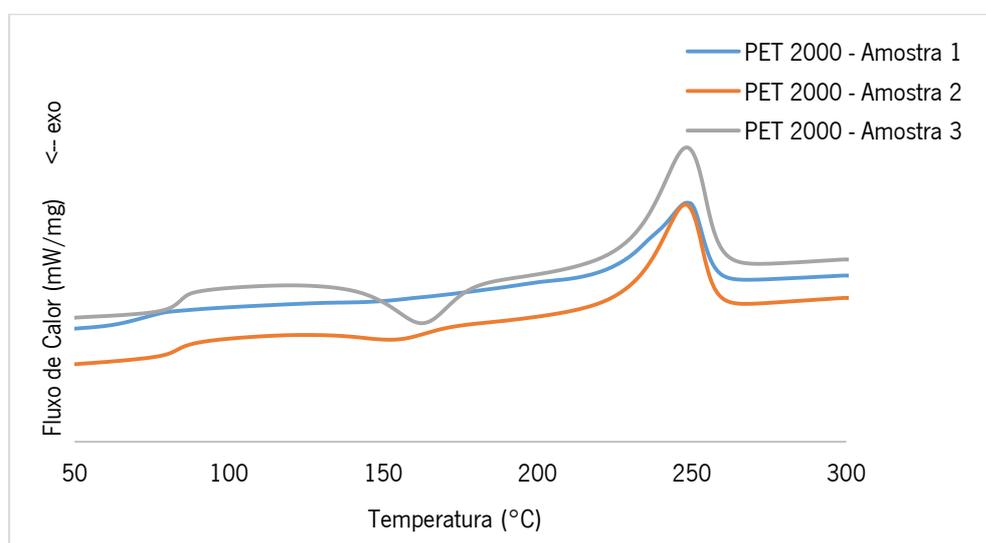


Figura 53. Curvas de DSC do PET 2000.

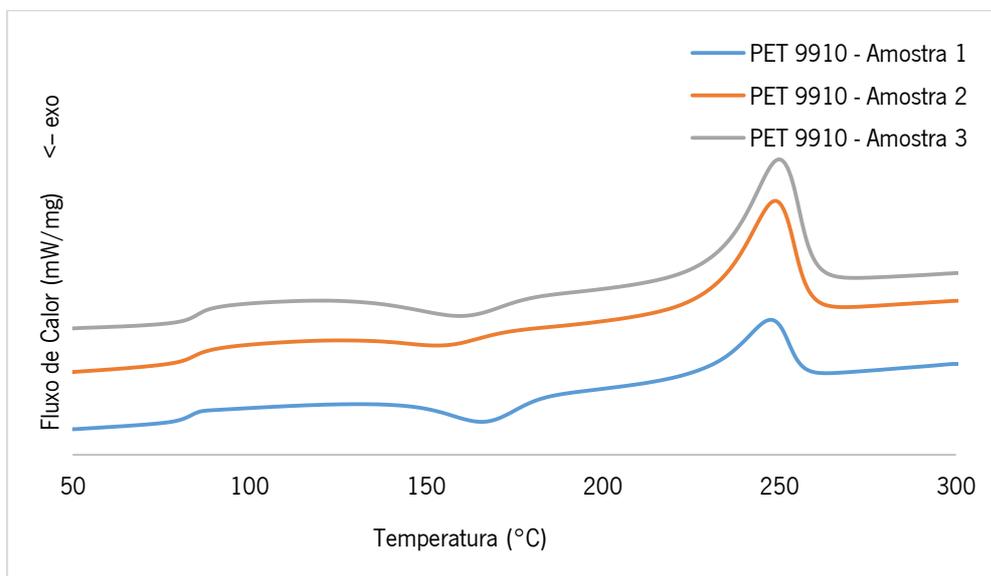


Figura 54. Curvas de DSC do PET 9910.

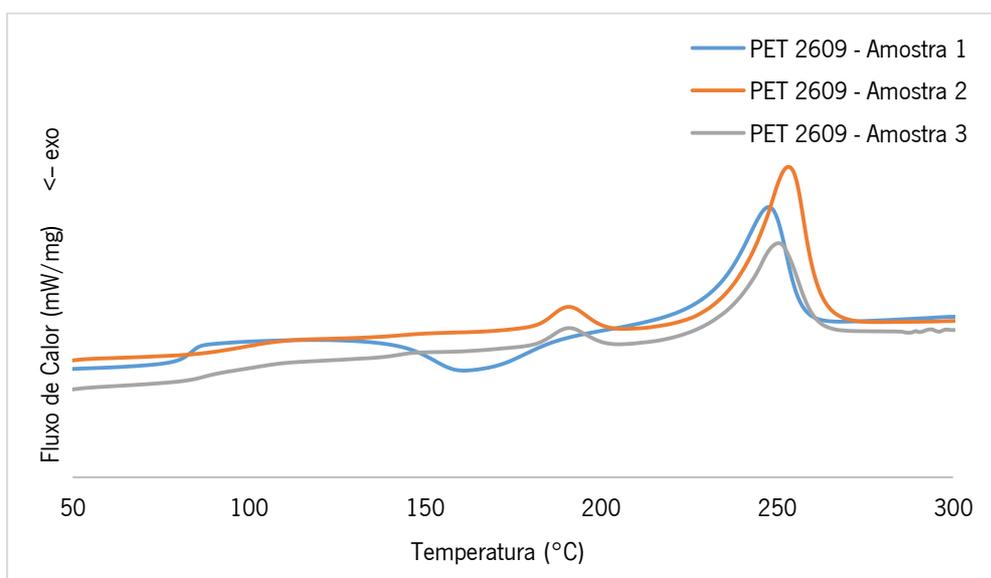


Figura 55. Curvas de DSC do PET 2609.

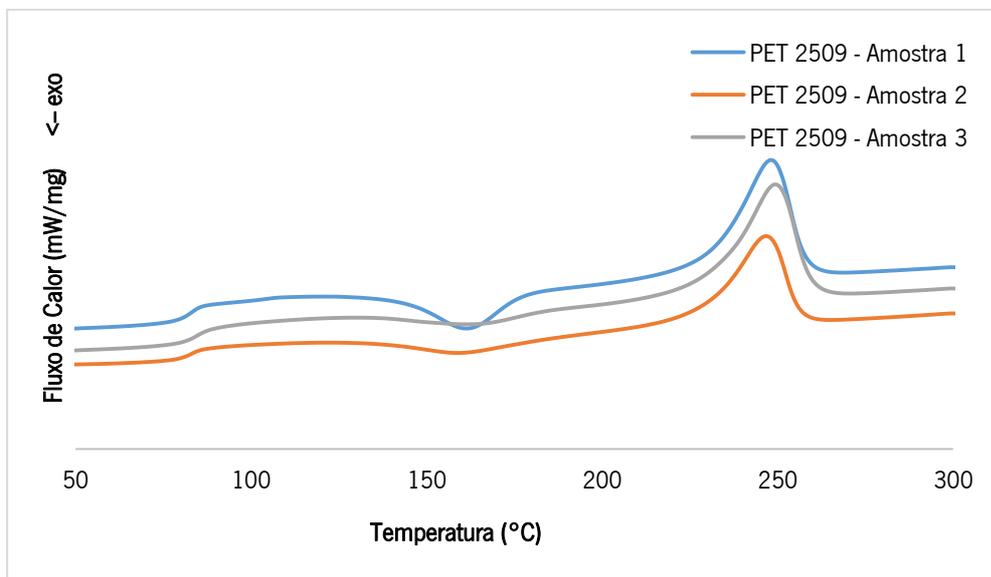
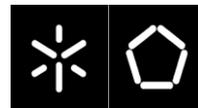


Figura 56. Curvas de DSC do PET 2509.

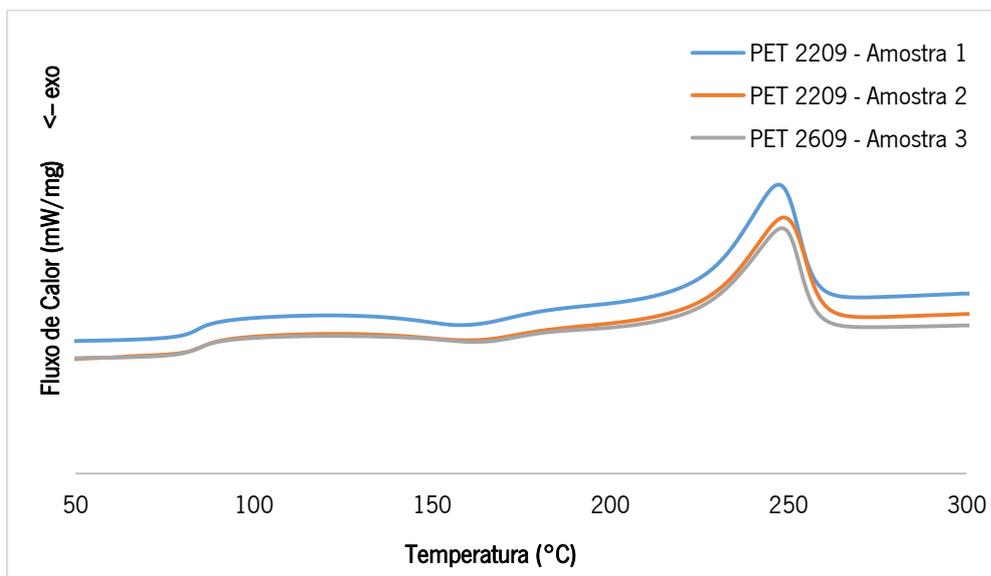
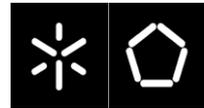


Figura 57. Curvas de DSC do PET 2209.



Anexo 3 – Restantes espectros de FTIR

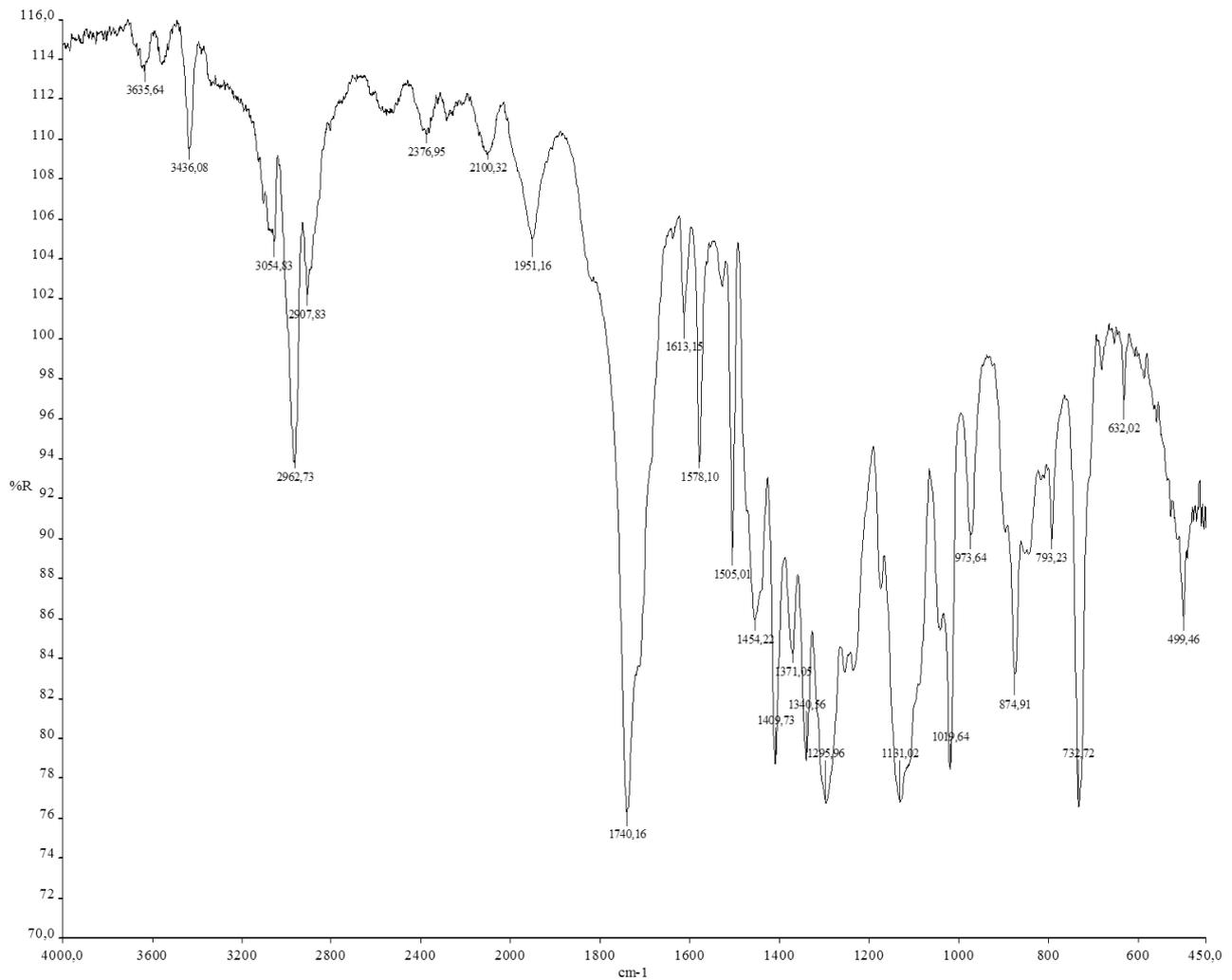


Figura 58. Espectro de FTIR de A1.

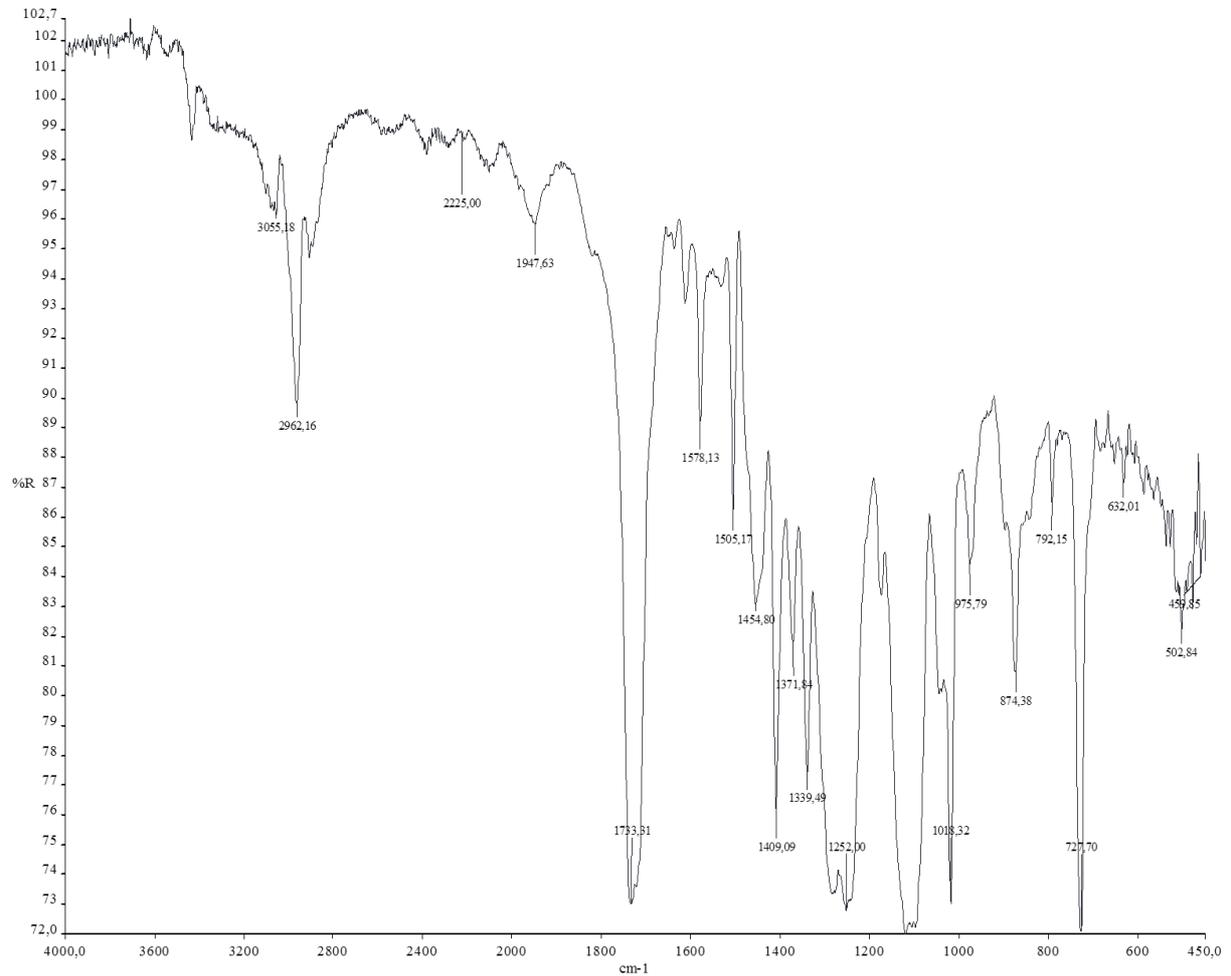
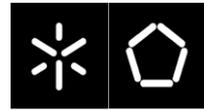


Figura 59. Espetro de FTIR de A2.

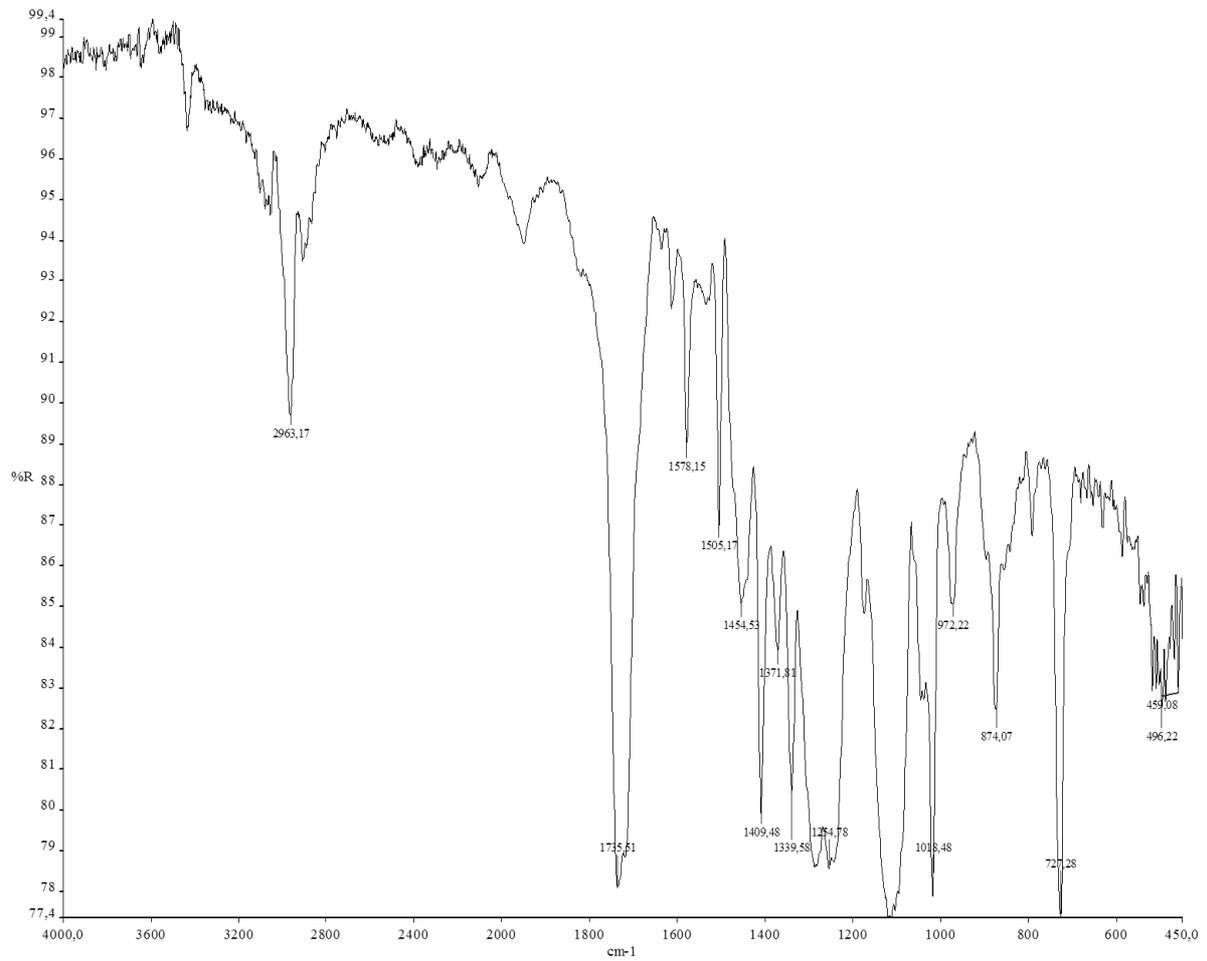
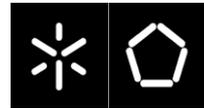


Figura 60. Espectro de FTIR de A3.

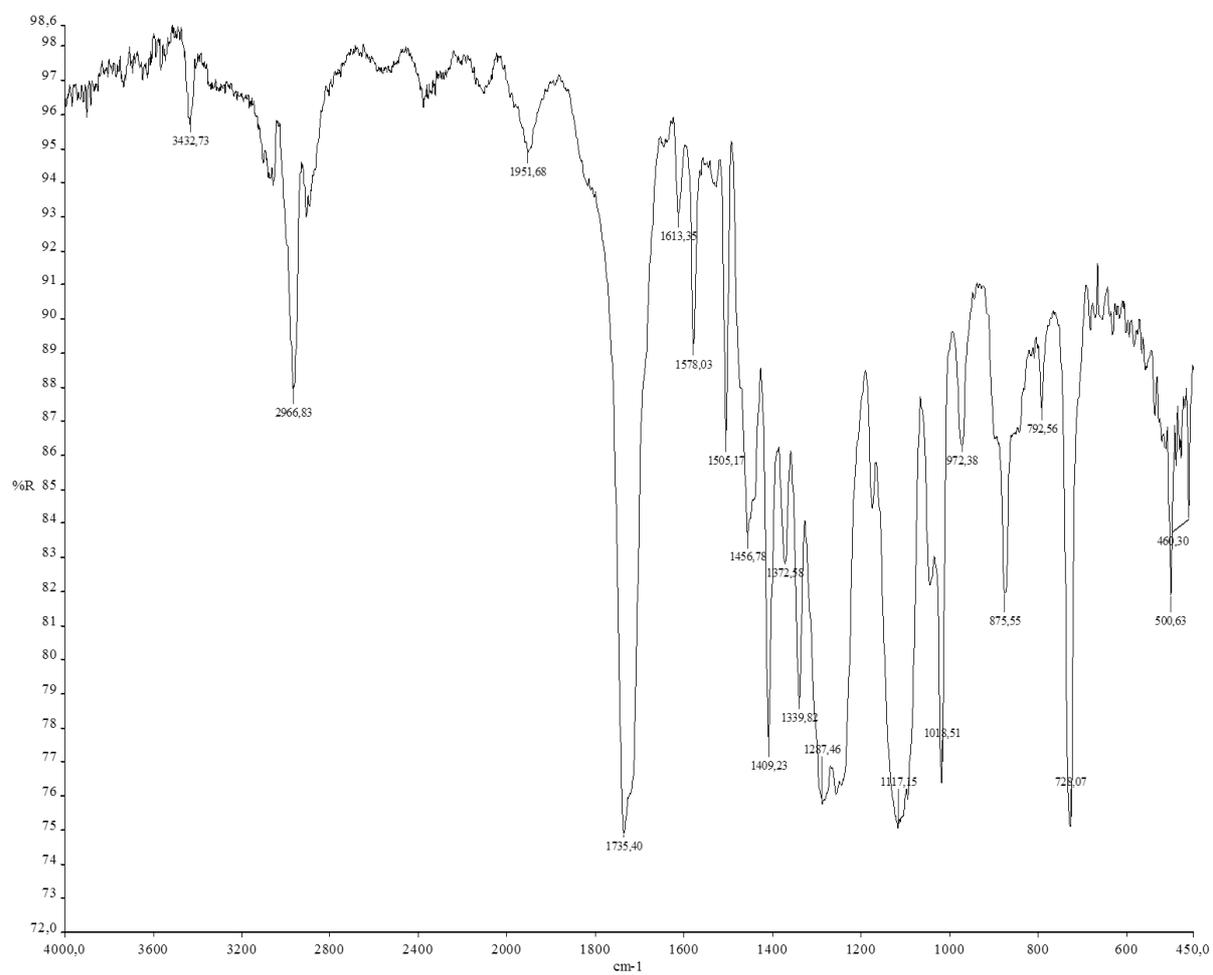
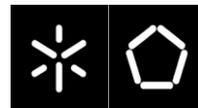


Figura 61. Espectro de FTIR de A4.

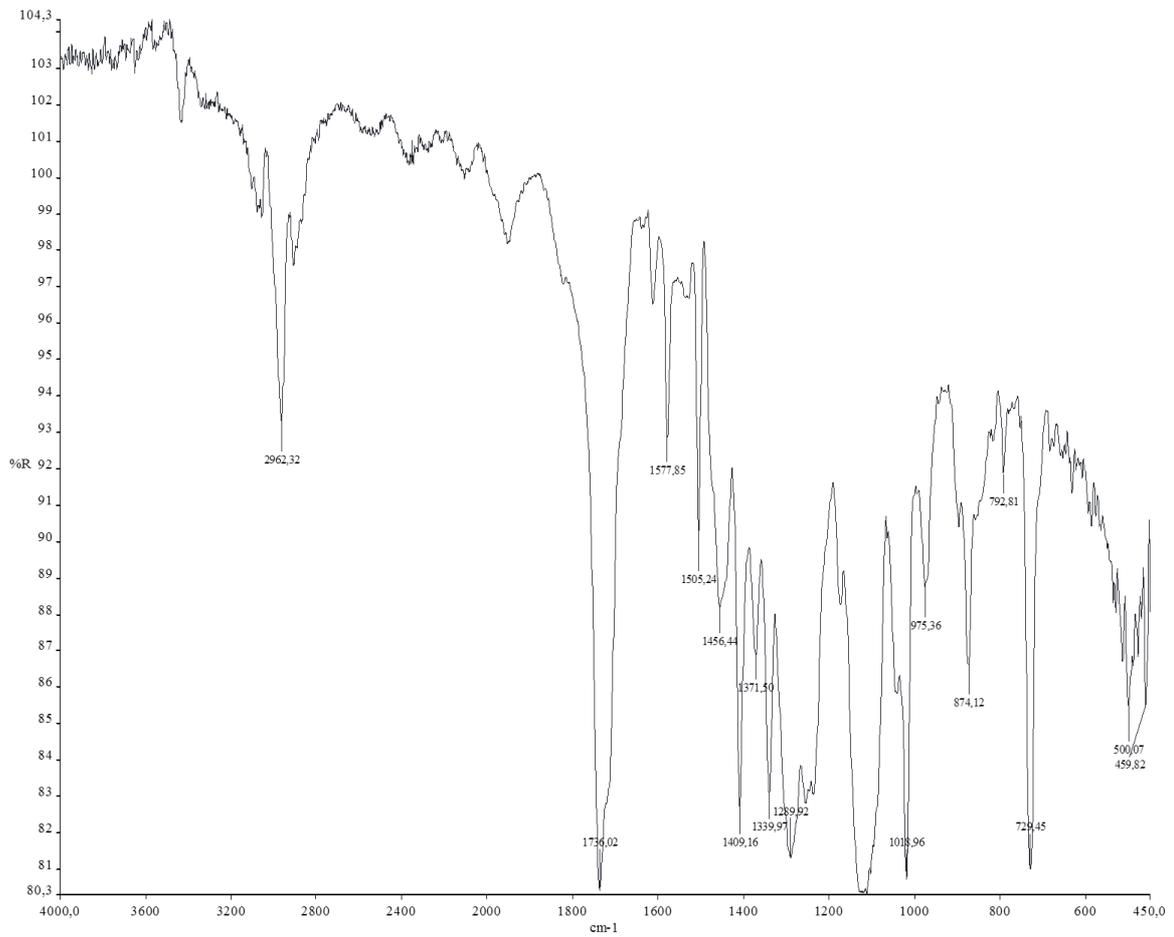
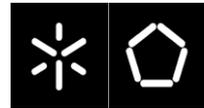


Figura 62. Espectro de FTIR de A6.

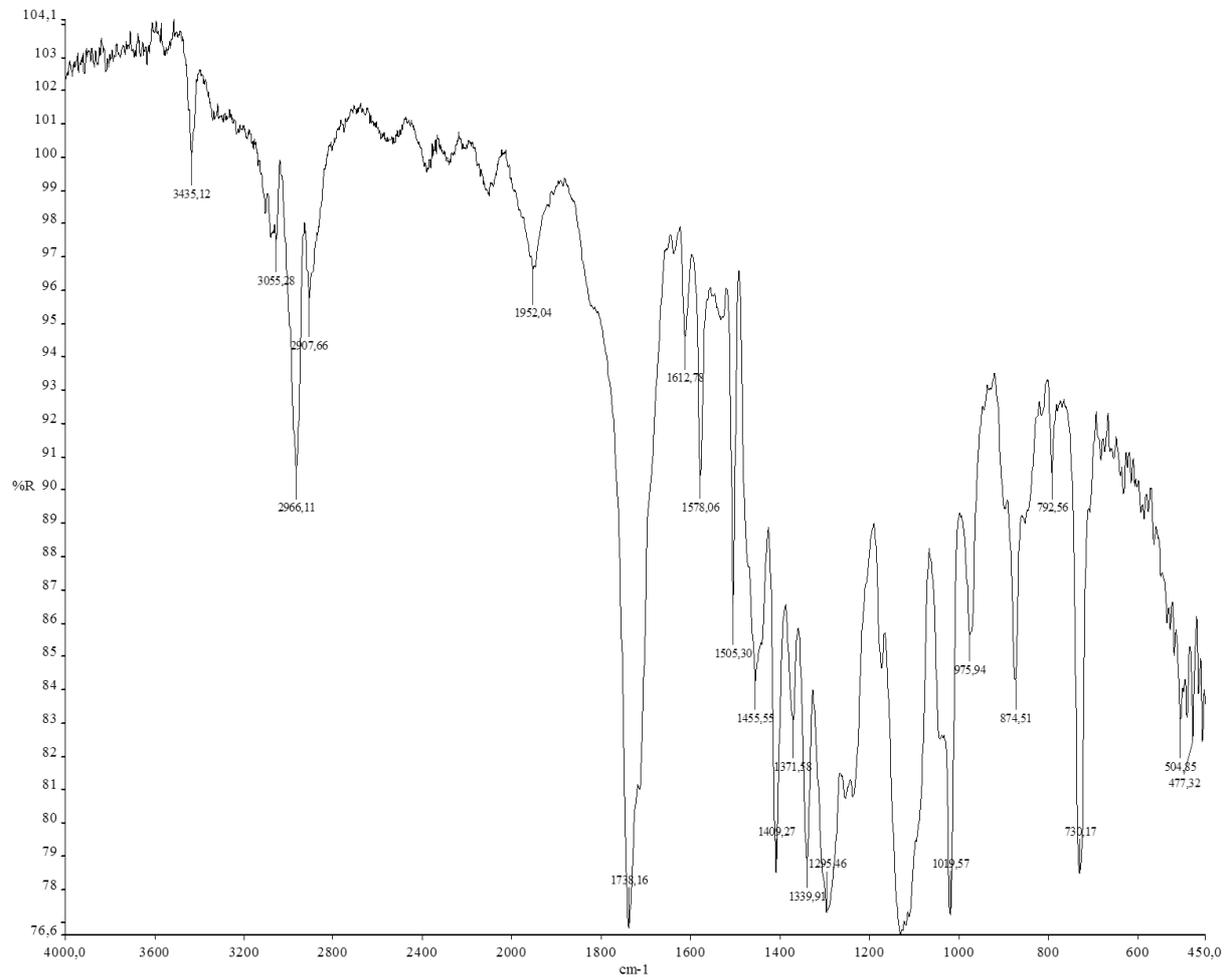
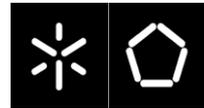


Figura 63. Espectro de FTIR de A6.

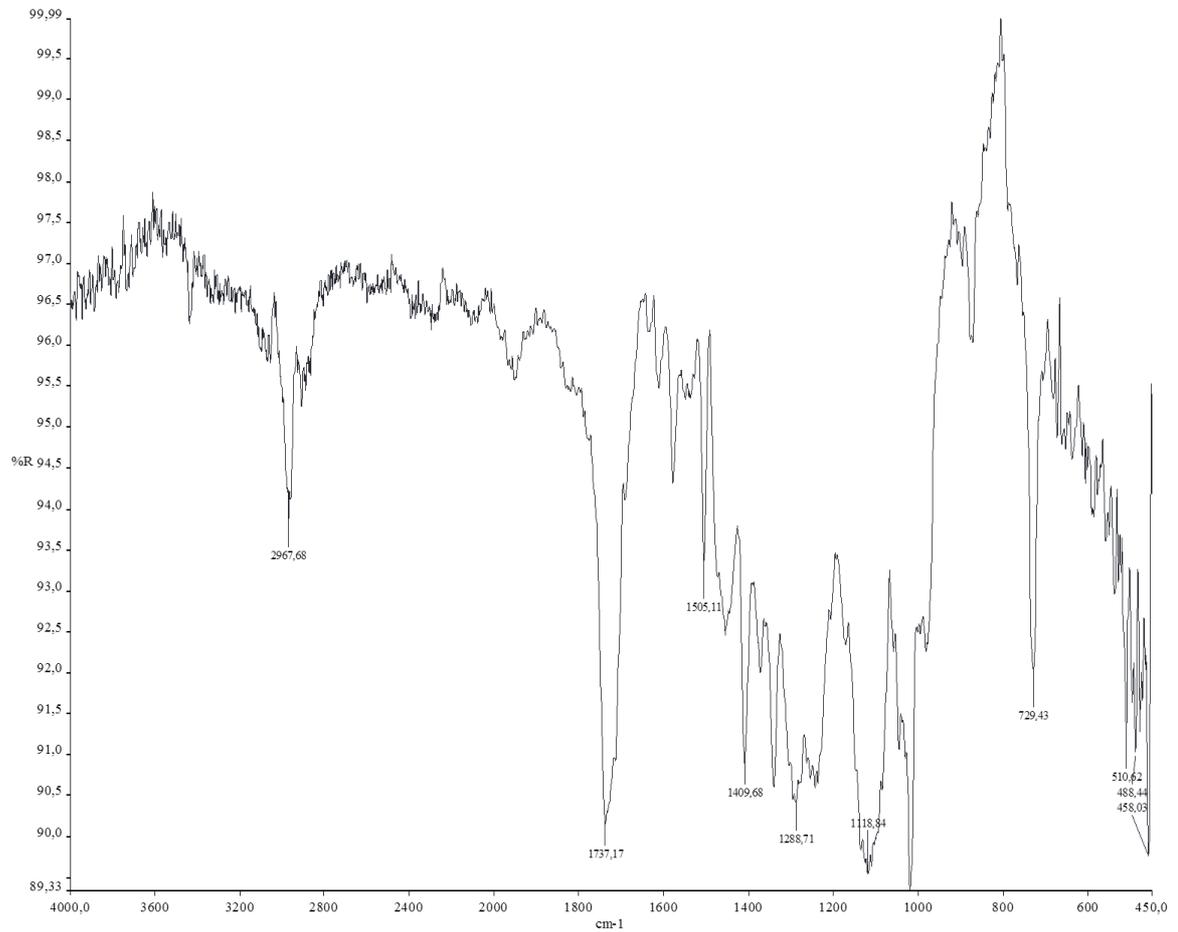
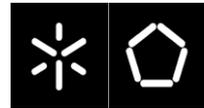


Figura 64. Espectro de FTIR de A7.

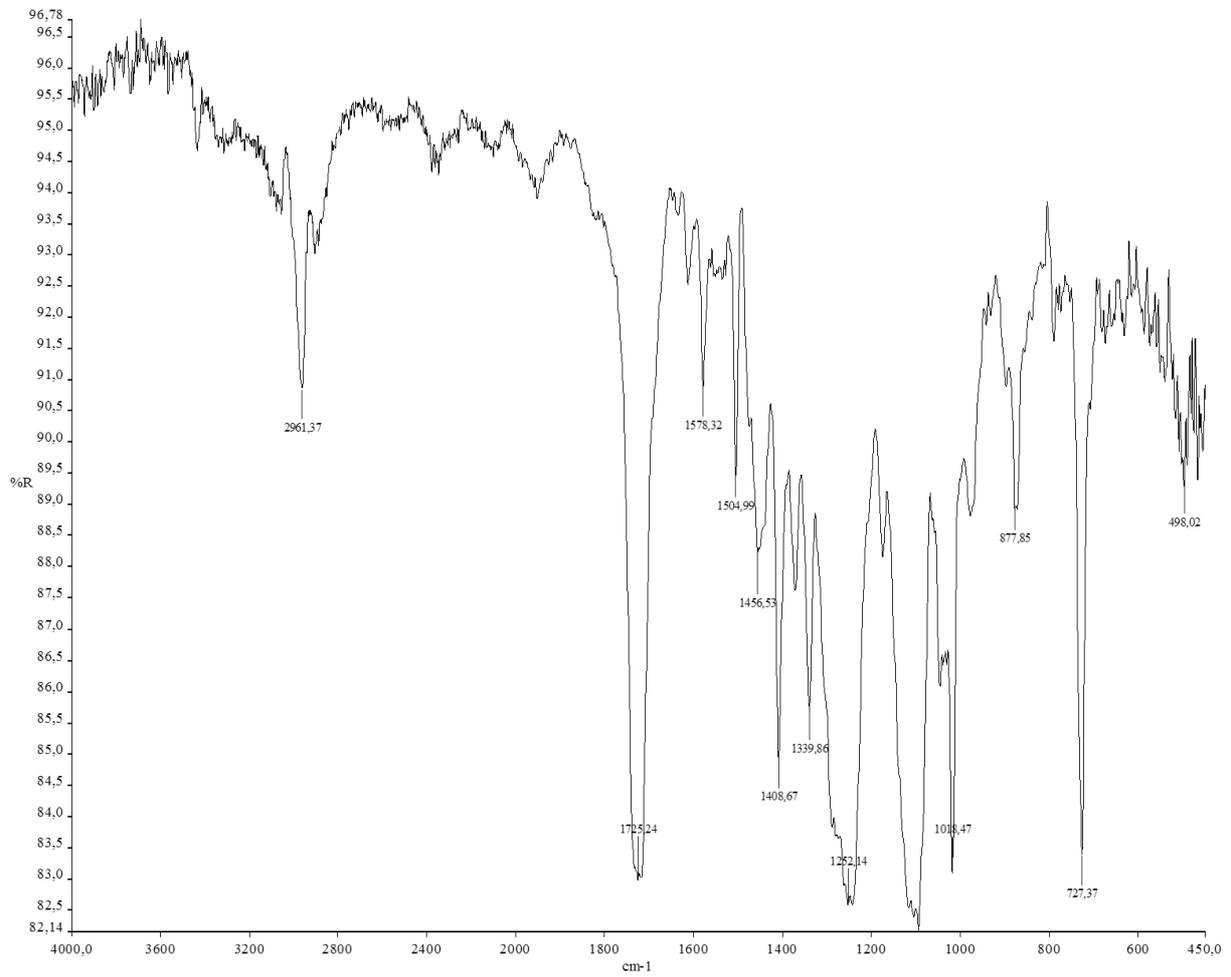
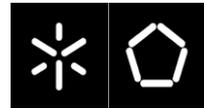


Figura 65. Espectro de FTIR de A8.

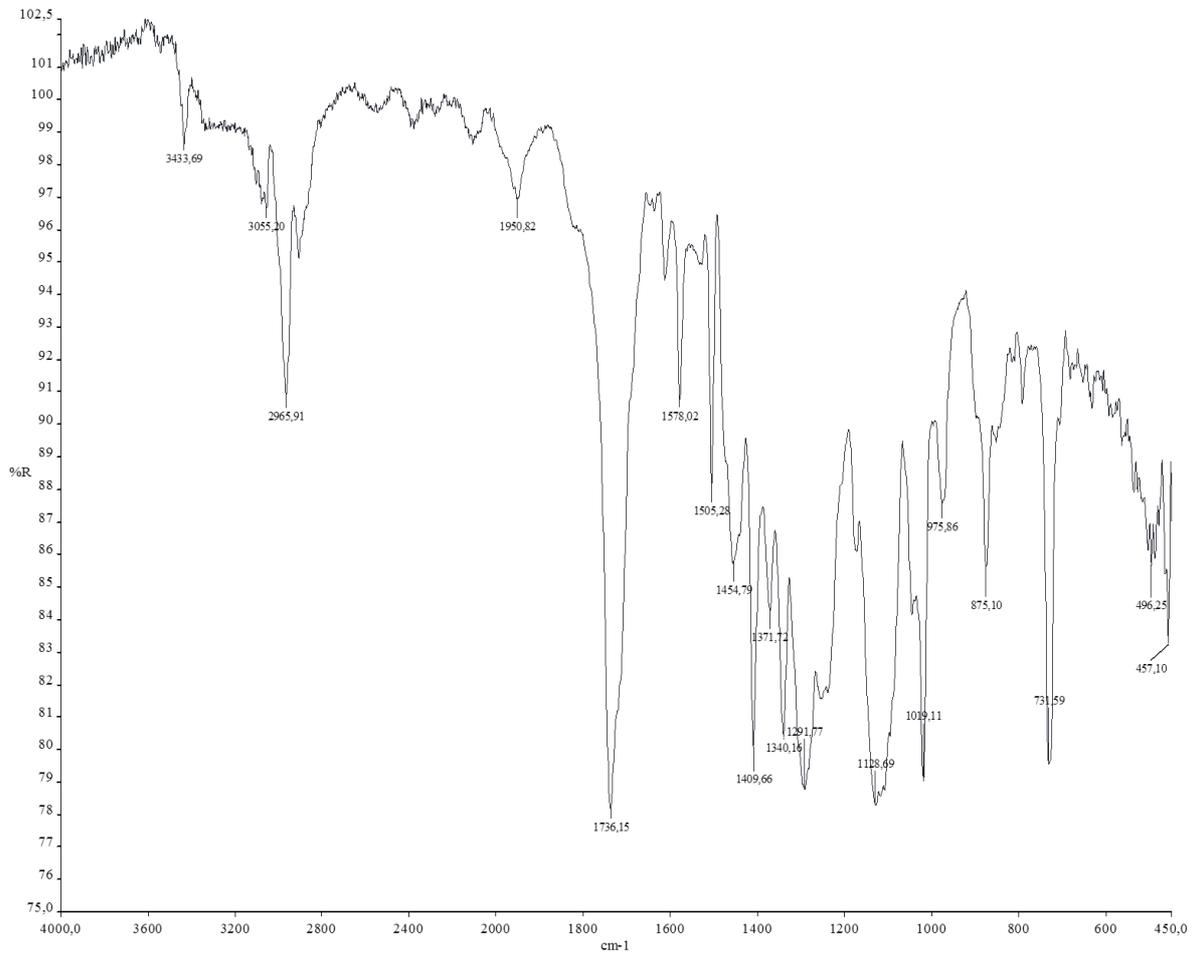
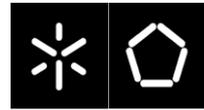


Figura 66. Espetro de FTIR de A9.

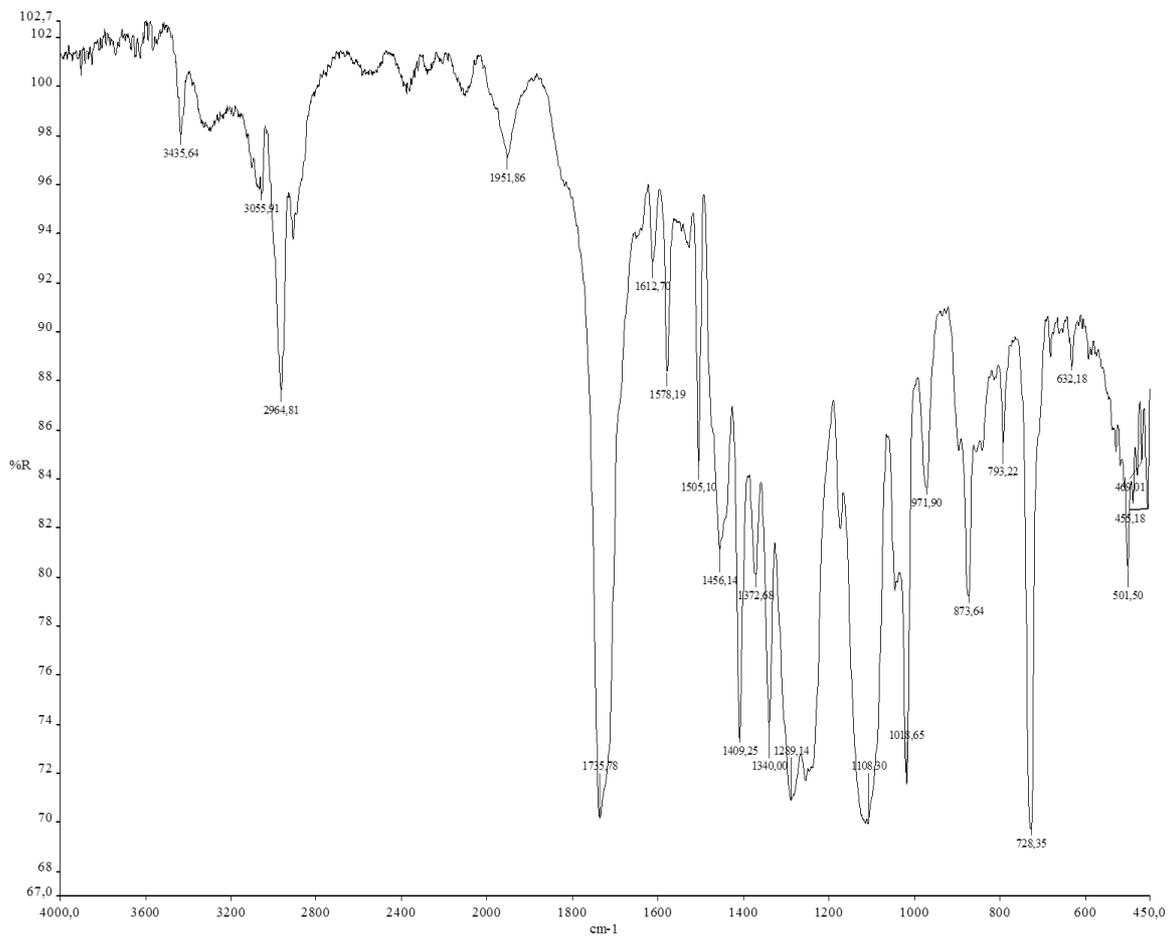
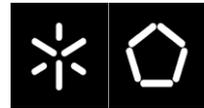


Figura 67. Espectro de FTIR de A10.

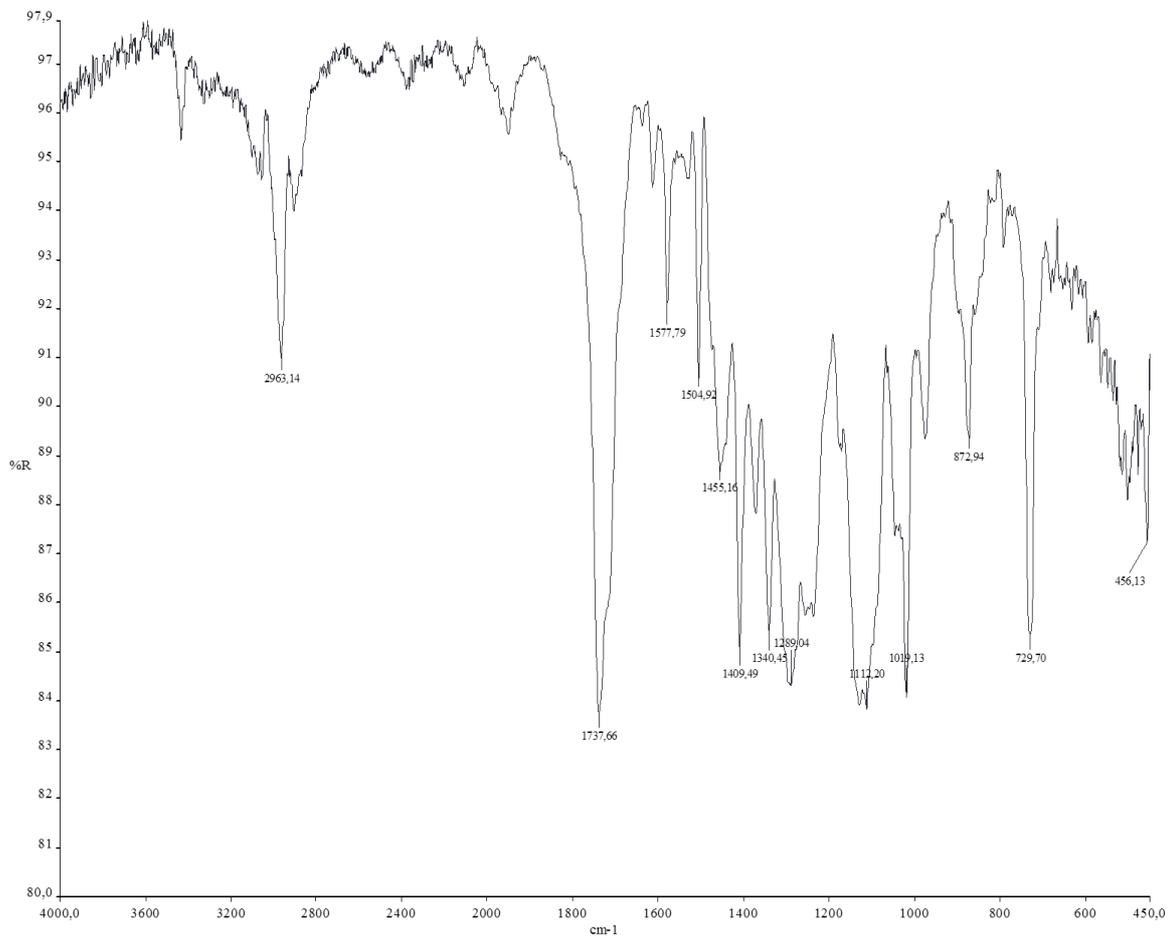
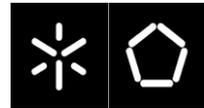
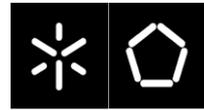


Figura 68. Espectro de FTIR de A11.



Anexo 4 – Restantes curvas de DSC das peças arrefecidas a ar

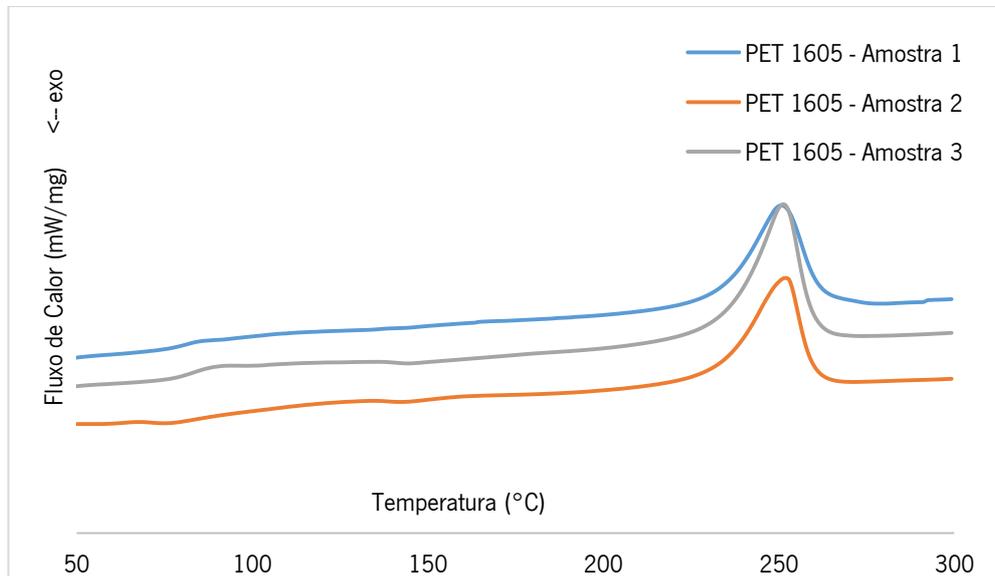


Figura 69. Curvas de DSC do PET 1605.

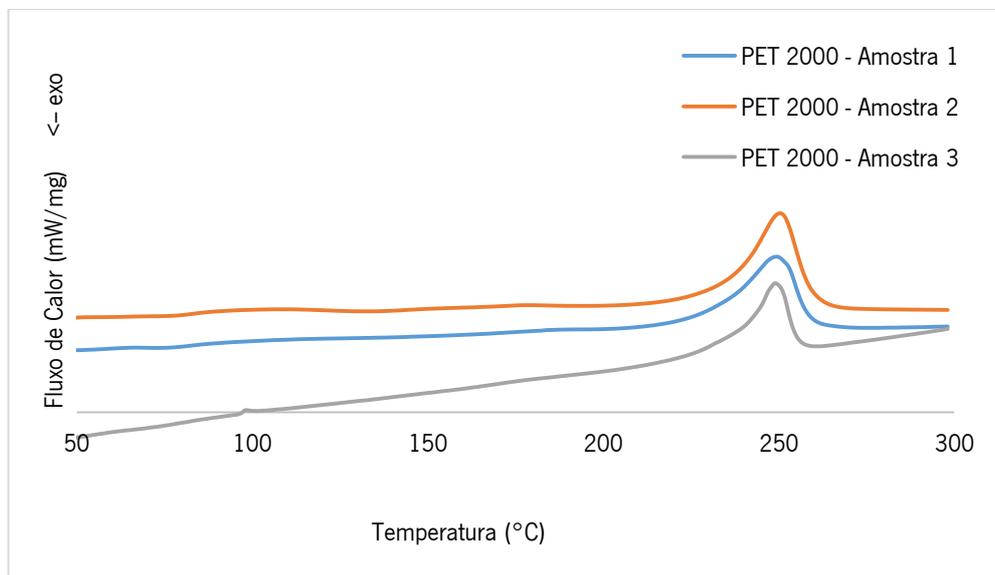


Figura 70. Curvas de DSC do PET 2000.

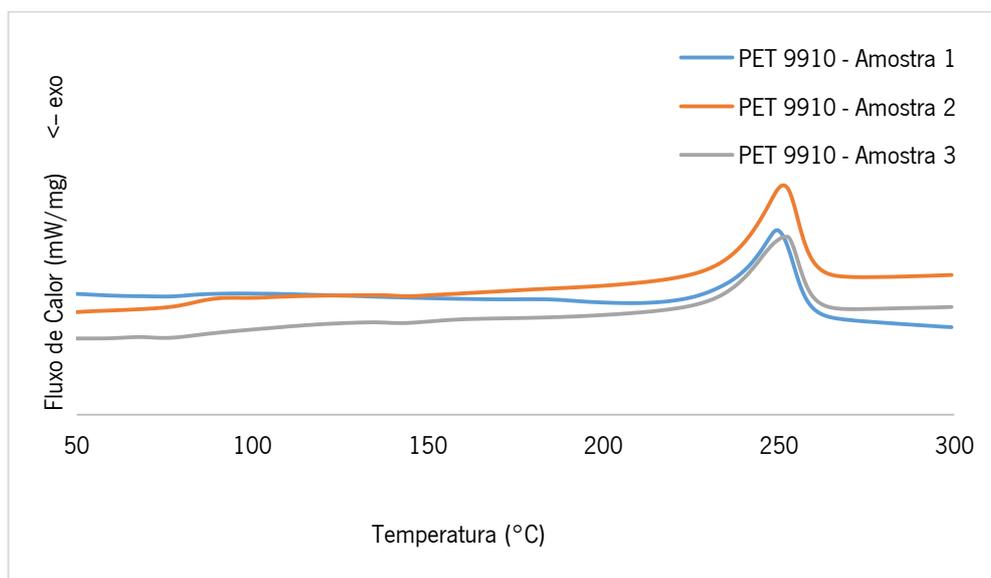
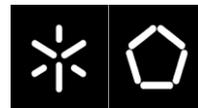


Figura 71. Curvas de DSC do PET 9910.

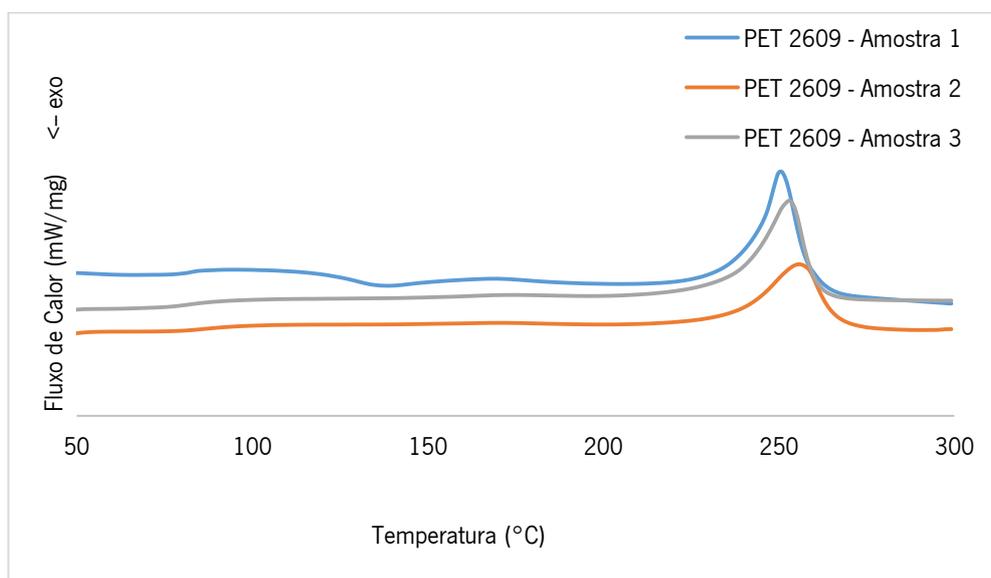


Figura 72. Curvas de DSC do PET 2609.

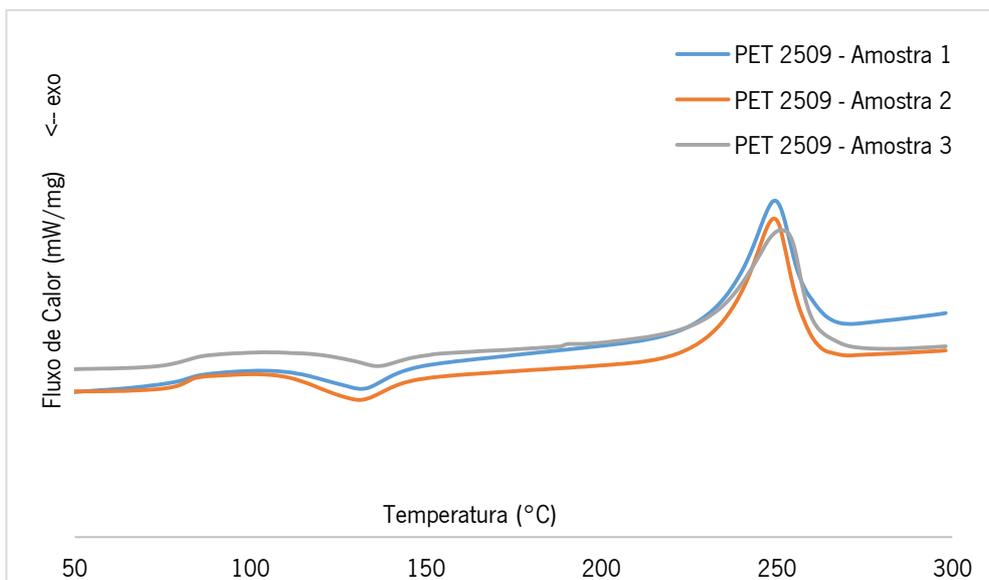


Figura 73. Curvas de DSC do PET 2509.

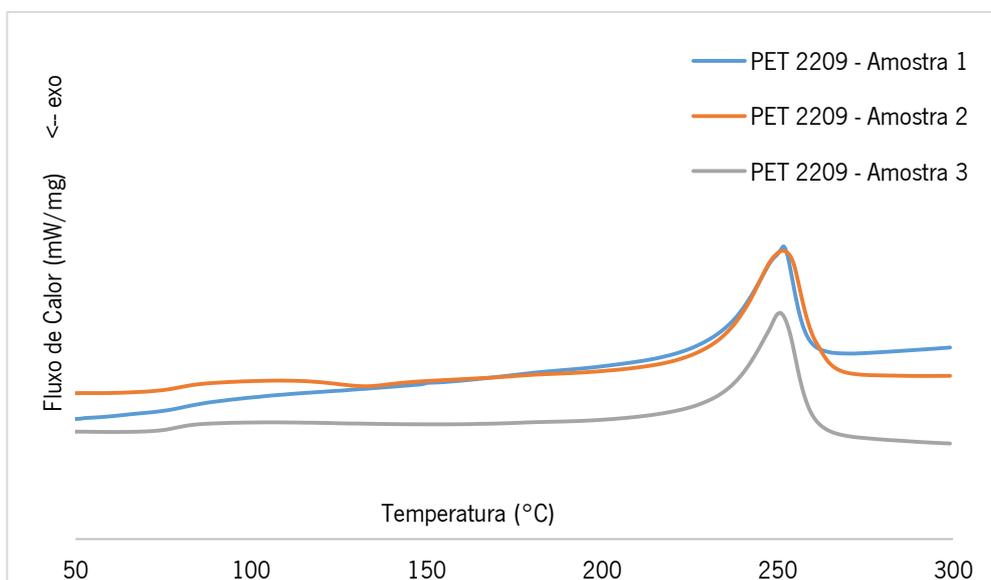
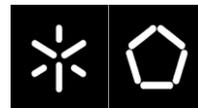


Figura 74. Curvas de DSC do PET 2209.



Anexo 5 – Restantes curvas de DSC das peças arrefecidas a água

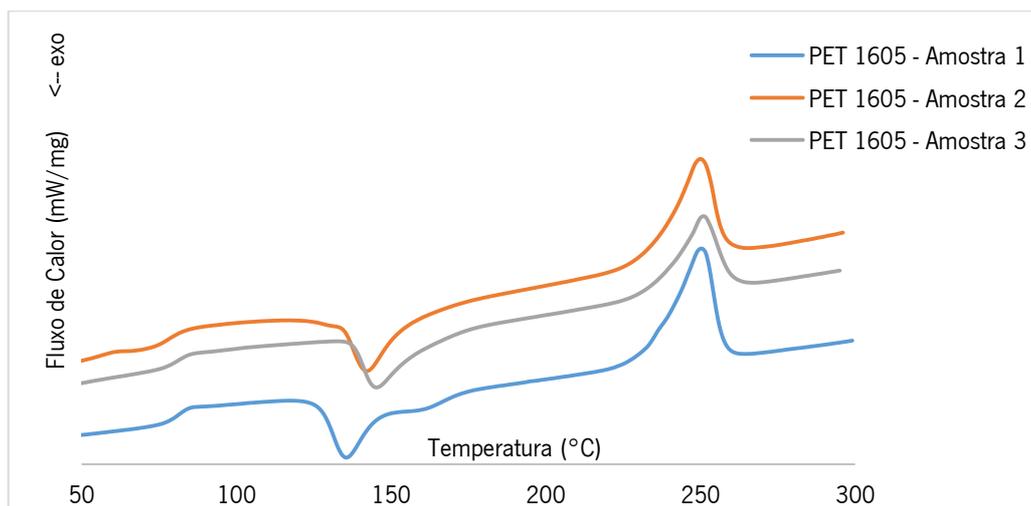


Figura 75. Curvas de DSC do PET 1605.

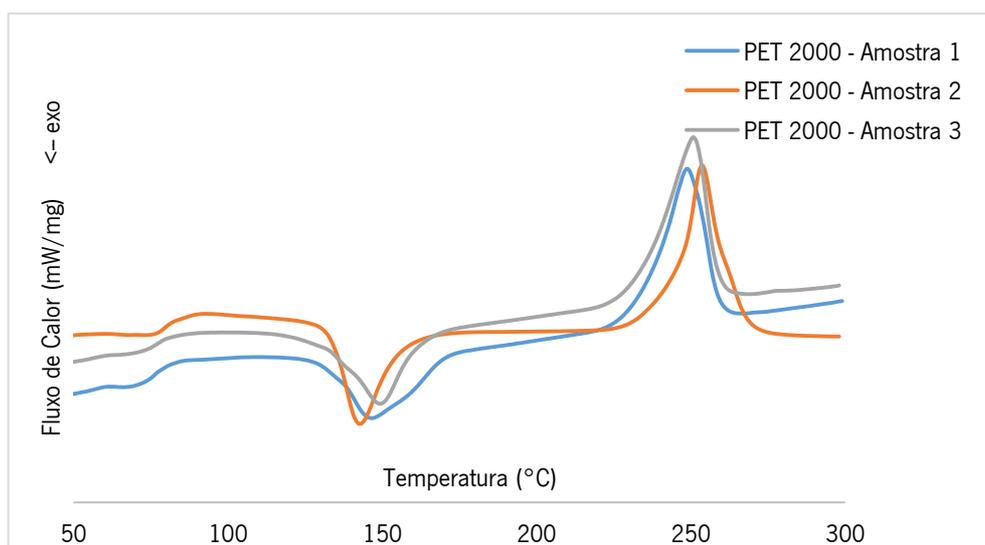


Figura 76. Curvas de DSC do PET 2000.

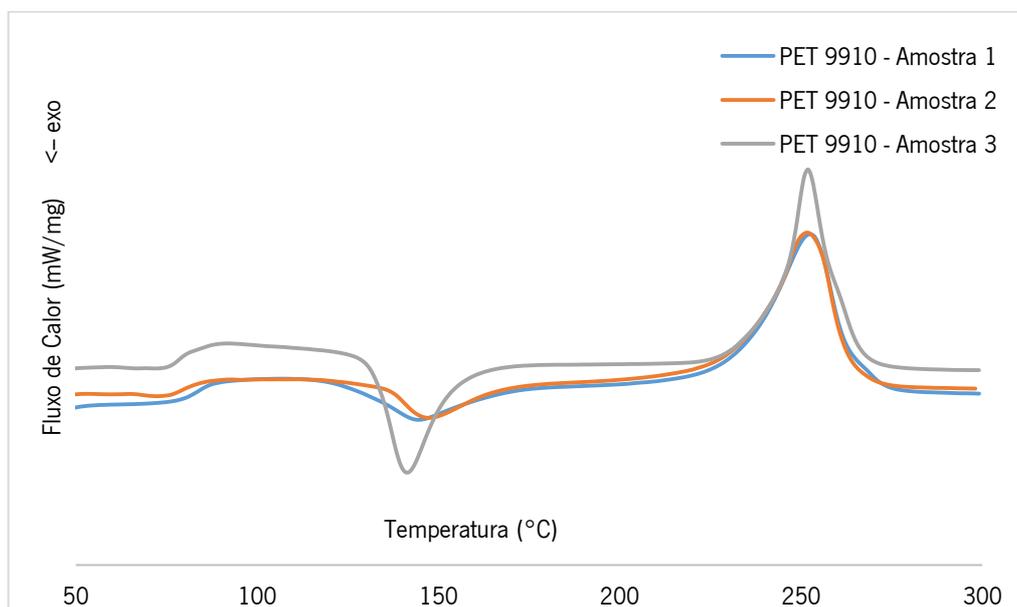
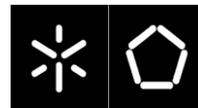


Figura 77. Curvas de DSC do PET 9910.

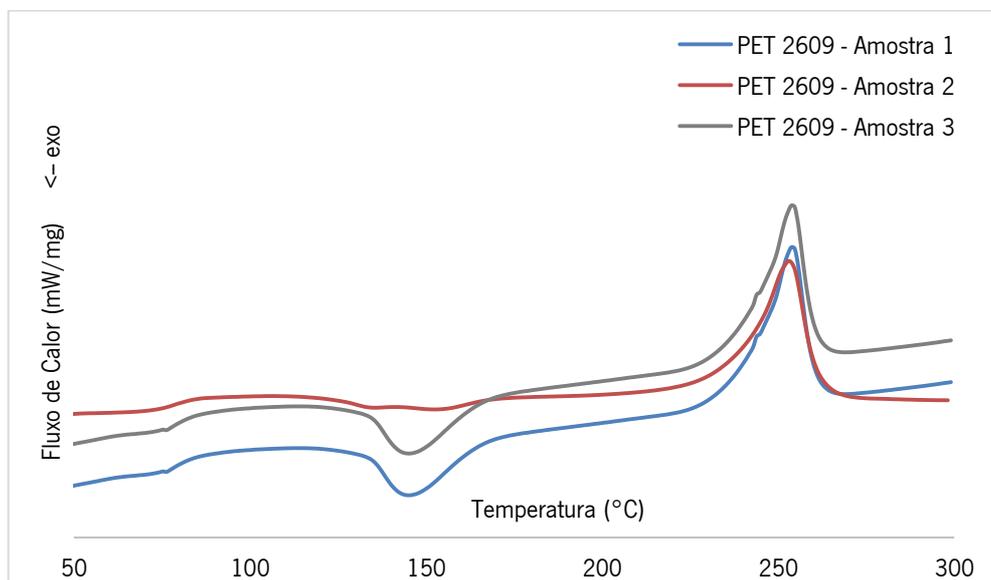


Figura 78. Curvas de DSC do PET 2609.

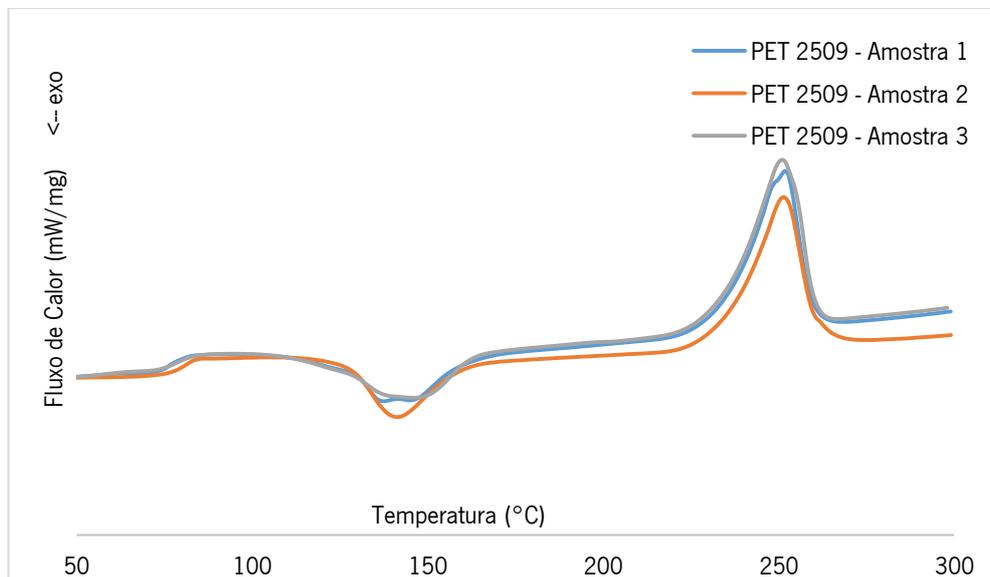
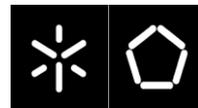


Figura 79. Curvas de DSC do PET 2509.

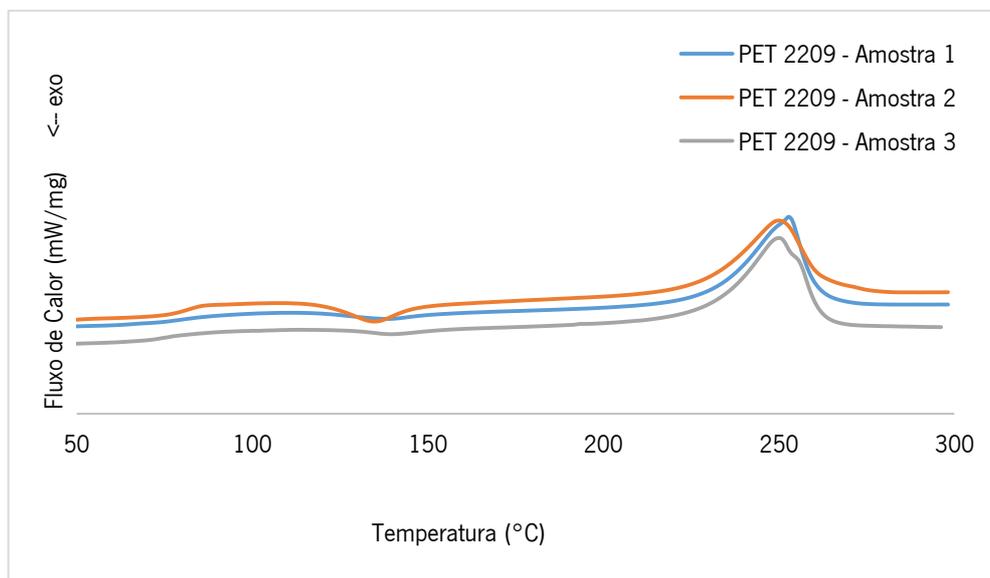


Figura 80. Curvas de DSC do PET 2209.