

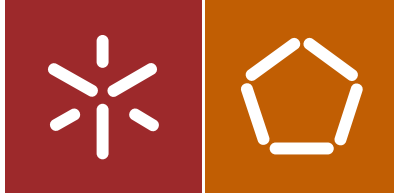


Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Eduardo Júnio Gomes Oliveira

Estudo sobre a processabilidade de PET  
reciclado obtido pelo processo de reciclagem  
mecânica





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Eduardo Júnio Gomes Oliveira

Estudo sobre a processabilidade de PET  
reciclado obtido pelo processo de reciclagem  
mecânica

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

Trabalho efetuado sob a orientação da  
Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia  
Martins

## DECLARAÇÃO

Nome: Eduardo Júnio Gomes Oliveira

Endereço eletrónico: jgomes\_90@hotmail.com

Tel./Tlm: 911525138

Número de Cartão do Cidadão: 13771519

Título da dissertação: Estudo sobre a processabilidade de PET reciclado obtido pelo processo de reciclagem mecânica

Ano de conclusão: 2016

Orientadora: Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia Martins

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia

Área de Especialização: Engenharia de Polímeros

Escola: Engenharia

Departamento: Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Guimarães, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura:

## AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação não seria possível sem o apoio de algumas pessoas às quais eu quero agradecer por toda a força e motivação que me deram.

Quero agradecer a toda a minha família, em especialmente aos meus pais, por todo o apoio e motivação ao longo do meu percurso académico.

À professora Doutora Carla Martins por ter proposto este tema, pela disponibilidade e auxílio durante a tese.

À Cátia Gomes, por todo apoio, carinho e por fazer-me acreditar que tudo é possível mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, pelos incentivos e encorajamento ao longo do meu percurso académico.

Por fim, a todos os técnicos do departamento de engenharia de polímeros, pelo apoio e compreensão durante a fase experimental deste projeto.

A todos, o meu sincero obrigado!



## RESUMO

Os plásticos desde o século 19 tornaram-se num dos materiais mais utilizados em diversas aplicações devido as suas excelentes propriedades, no entanto, devido principalmente a má gestão dos resíduos pós-consumo fizeram com que a gestão final dos resíduos de plástico sejam atualmente o maior problema ambiental no mundo. Existem várias soluções encontradas para combater esta má gestão. Entre as soluções encontradas, a reciclagem mecânica a melhor solução para o tratamento destes resíduos pós-consumo.

Neste trabalho, são utilizados quatro diferentes tipos de reciclado provenientes das várias etapas que compõem a reciclagem mecânica do poli (tereftalato de etileno) e ainda um material virgem de PET que servirá como referência. Antes dos materiais serem caracterizados e processados, passaram por etapas que ajudaram na fase de processamento.

Para avaliar a processabilidade dos materiais reciclados foi utilizada a técnica de moldação por injeção, sendo estudado o efeito do nível de contaminação e o efeito da temperatura do molde em diferentes geometrias de peças. Para caracterizar os materiais foi utilizado o ensaio de medição do índice de fluidez, MFI. Para avaliar as moldações obtidas, foram utilizados ensaios óticos, morfológicos e mecânicos.

Relativamente a caracterização do material, verificou-se que os materiais reciclados apresentam uma viscosidade inferior ao material virgem, a viscosidade dos materiais diminui com o aumento do nível de contaminação nos flocos.

Relativamente a caracterização das moldações obtidas, as moldações provenientes do material reciclado apresentam uma tonalidade mais escura, sendo cada vez mais escura a medida que aumenta o nível de contaminação. A calorimetria diferencial de varrimento, DSC, mostrou que as propriedades térmicas não são afetadas, no entanto, a temperatura de cristalização é favorecida nos materiais com maior nível de contaminação. Os ensaios de caracterização mecânica revelaram que ocorre uma deterioração nas propriedades mecânicas, no entanto, para os reciclados menos contaminados foi possível obter bons resultados. O aumento da temperatura do molde provocou a cristalização das moldações, sendo que este aumento traduziu-se na perda de propriedades mecânicas, especialmente a resistência ao impacto e a deformação à rotura.

Palavras-Chave: PET, PET reciclado, Moldação por injeção





## ABSTRACT

The plastics from the 19<sup>th</sup> century have become one of the most used materials in various applications due to their excellent properties, however, due to poor management of post-consumer waste caused the final management of plastic waste are currently the most environmental problem worldwide. There are several solutions found to combat this poor management. Among the solutions found, the mechanical recycling is the best way to treat these post-consumer waste.

In this study, we used four different types of recycled material from the various stages of mechanical recycling of polyethylene terephthalate, PET, and still a virgin grade of PET which will be used as a reference. Before, the materials can be processed and characterized, they passed through steps that helped in the processing phase.

To evaluate the processability of the recycled materials we used in this study injection molding technique, the effect of the level of contamination and the effect of mold temperature in different molding parts were investigated. To characterize the materials was used the melt flow index test, MFI. To evaluate the obtained molds, optical, morphological and mechanical tests were used.

For characterization of the materials, it was found that the recycled materials have less viscosity than the virgin material, the viscosity of the material decreases with increasing the level of contamination in the flakes.

For characterization of the obtained moldings, the parts obtained from the recycled material are darker tonality and becoming darker with the increases the level of contamination. The differential scanning calorimetry, DSC, showed that the thermal properties are not affected, however, the crystallization temperature is favored in materials with higher level of contamination. The mechanical characterization tests showed that there is a deterioration in mechanical properties, however, for the less contaminated recycled was possible to obtain good results. Increasing the mold temperature caused crystallization of the parts, with this increase has resulted in loss of mechanical properties, especially in the impact resistance and the strain at break.

KEYWORDS: PET, RECYCLED PET, INJECTION MOLDING



## ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas e Equações.....	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos .....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento .....	3
1.2 Objetivos e motivação do trabalho .....	4
1.3 Estrutura da dissertação.....	5
2. Revisão bibliográfica .....	7
2.1 Consumo de plásticos .....	9
2.2 Embalagens.....	10
2.3 Poli (tereftalato de etileno) – PET.....	11
2.3.1 Parâmetros de processamento do PET.....	12
2.4 Problemas associados a utilização dos plásticos.....	13
2.5 Soluções para o tratamento dos resíduos de plástico.....	15
2.6 Motivações para a reciclagem mecânica do PET.....	16
2.7 Reciclagem mecânica do PET.....	18
2.8 Fatores que influenciam a qualidade do material reciclado.....	20
2.9 Aplicações do material reciclado de PET.....	22
2.10 Estudos já realizados sobre a processabilidade de PET reciclado.....	23
3. Fundamentos teóricos sobre as técnicas de caracterização .....	25
3.1 Caracterização reológica por índice de fluidez (MFI).....	27
3.2 Caracterização térmica por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) .....	27
3.3 Caracterização ótica.....	29
3.3.1 Birrefringência .....	29
3.3.2 Brilho .....	30
3.3.3 Turbidez.....	31

3.4	Caraterização mecânica .....	32
3.4.1	Ensaio de tração.....	32
3.4.2	Ensaio de flexão em quatro pontos.....	34
3.4.3	Ensaio de impacto Izod-Charpy .....	36
4.	Identificação e processamento dos materiais em estudo e métodos de caracterização .....	37
4.1	Identificação dos materiais em estudo .....	39
4.2	Remoção das partículas metálicas.....	40
4.3	Processamento de PET e RPET por moldação por injeção .....	41
4.4	Métodos de caracterização .....	45
4.4.1	Caraterização reológica por MFI.....	45
4.4.2	Caraterização térmica por DSC .....	45
4.4.3	Caracterização ótica .....	46
4.4.3.1.	Birrefringência .....	46
4.4.3.2.	Brilho .....	46
4.4.3.3.	Turbidez .....	47
4.4.4	Caracterização mecânica.....	47
4.4.4.1.	Ensaio de tração.....	47
4.4.3.2.	Ensaio de flexão em quatro pontos.....	48
4.4.3.3.	Resistência ao impacto .....	48
5.	Apresentação e discussão de resultados.....	49
5.1	Parte 1: Efeito do nível de contaminação na moldação dos discos.....	51
5.1.1	Caraterização reológica por MFI.....	51
5.1.2	Caraterização física das peças .....	52
5.1.3	Caraterização térmica.....	55
5.1.4	Caraterização mecânica das peças .....	60
5.2	Parte 2 : Efeito da temperatura do molde nas propriedades das peças em PET e RPET .....	64
5.2.1	Caraterização mecânica.....	66
6.	Recomendações para otimização do processo de moldação por injeção de PET reciclado .....	73
7.	Conclusão .....	77
8.	Sugestões para trabalhos futuros .....	81

9. Bibliografía .....	85
Anexos .....	91
Anexo 1 – Propiedades reológicas .....	93
Anexo 2 – Propiedades térmicas.....	94
Anexo 3 – Propiedades óticas.....	98
Anexo 4 – Propiedades mecânicas .....	103



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do trabalho desenvolvido .....	5
Figura 2 - Evolução da produção de plásticos .....	9
Figura 3 - Setores de aplicação dos polímeros em 2014 na União Europeia.....	10
Figura 4 - Procura de plásticos em função do polímero e do tipo de aplicação na UE em 2014 .....	11
Figura 5 - Poluição causada pelo despejo irracional de plásticos no meio ambiente .....	14
Figura 6 - Evolução da população e da formação de lixo na OCDE até 2030 .....	14
Figura 7 - Evolução das três formas de tratamento de resíduos desde 2006 .....	17
Figura 8 - Quantidade de garrafas de PET recolhidas na UE .....	18
Figura 9 - Mercados alvo dos reciclados de PET .....	22
Figura 10 - Curva genérica de PET .....	28
Figura 11 - Aparelho típico para medição da birrefringência .....	30
Figura 12 - Geometrias utilizadas para a determinação do brilho .....	31
Figura 13 - Curvas típicas de um ensaio de tração, a curva (A) corresponde a um material frágil e a curva (B) corresponde a um material dúctil .....	33
Figura 14 - Ilustração de um ensaio de flexão de 4 pontos num disco .....	36
Figura 15 - Esquema dos materiais utilizados neste estudo .....	39
Figura 16 - Partículas metálicas encontradas nos flocos .....	40
Figura 17 - Flocos de RPET 2000, a figura A corresponde aos flocos vindos do processo de reciclagem mecânica, a B após a etapa de moagem, e a C após a etapa de peneiração .....	44
Figura 18 - Flocos de RPET 2509, a figura A corresponde aos flocos vindos do processo de reciclagem mecânica e a B após a etapa de peneiração .....	44
Figura 19 - Caixa de luz .....	46
Figura 20 - Na figura, do lado esquerdo encontra-se o esquema de corte dos provetes no discos e no lado direito, as dimensões gerais do corpo de prova.....	48
Figura 21 - Índice de fluidez dos vários materiais em estudo .....	51
Figura 22 - Moldações obtidas pelo processo de injeção para a $T_m:8^{\circ}\text{C}$ .....	53
Figura 23 - Resultados da turbidez para os materiais em estudo .....	54
Figura 24 - Resultados do brilho para os materiais em estudo com a geometria de $20^{\circ}$ .....	55
Figura 25 - Curvas de DSC para os materiais em estudo .....	56

Figura 26 - Resultados da temperatura de cristalização a frio para os materiais em estudo .....	57
Figura 27 - Resultados do grau de cristalinidade para os materiais em estudo .....	58
Figura 28 - Resultados do grau de cristalinidade para os materiais em estudo .....	59
Figura 29 - Orientação molecular das moldações obtidas, do lado esquerdo – RPET 2609, no centro – RPET 2509 e do lado direito - RPET 2209.....	59
Figura 30 - Curvas de tensão vs deformação para os materiais em estudo à temperatura ambiente... 60	60
Figura 31 - Resultados do módulo de elasticidade para os materiais em estudo.....	62
Figura 32 - Resultados da tensão de cedência para os materiais em estudo .....	62
Figura 33 - Resultados obtidos para a deformação à rotura dos materiais em estudo.....	63
Figura 34 - Rigidez "reduzida" à flexão para os materiais em estudo.....	64
Figura 35 – Corpos de prova obtidos pelo processo de moldação por injeção, na figura A) estão os corpos de prova para ensaios de tração, e na figura B) os corpos de prova para ensaios de impacto . 66	66
Figura 36 - Gráfico de tensão – deformação dos corpos de prova processados com a $T_m$ : 8°C.....	67
Figura 37 - Gráfico de tensão – deformação dos corpos de prova processados com a $T_m$ : 25°C .....	67
Figura 38 - Figura detalhada das curvas tensão-deformação dos materiais para a temperatura do molde a 8°C .....	68
Figura 39 - Figura detalhada das curvas tensão-deformação dos materiais para a temperatura do molde a 25°C .....	68
Figura 40 - Valores da resistência ao impacto para as duas temperaturas do molde em estudo, 8°C e 25°C .....	71



## LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e físicas do PET .....	12
Tabela 2 - Permeabilidade de vários polímeros (a) cm <sup>3</sup> -mil/m <sup>2</sup> /24hr, (b) g-mil/100 in.2/24hr .....	12
Tabela 3 - Condições de injeção típicas para o PET .....	13
Tabela 4 - Parâmetros de processamento típicas para a moldação de injeção-sopro .....	13
Tabela 5 - Comparação das três formas de tratamento mais utilizadas .....	16
Tabela 6 - Requisitos mínimos para o reprocessamento de material reciclado.....	21
Tabela 7 - Quantidade de partículas metálicas encontradas.....	41
Tabela 8 - Dimensões das moldações produzidas neste trabalho.....	42
Tabela 9 - Condições de processamento utilizadas para moldar os discos .....	42
Tabela 10 - Perfil de temperaturas utilizado para moldar os discos.....	43
Tabela 11 - Condições de processamento utilizadas para moldar os corpos de prova.....	43
Tabela 12 - Perfil de temperaturas utilizado para moldar os corpos de prova .....	43
Tabela 13 - Condições do ensaio de DSC.....	45
Tabela 14 - Resultados obtidos após análise das curvas de DSC.....	56
Tabela 15 – Propriedades mecânicas de PET e RPET .....	61
Tabela 16 - Resultados obtidos para a rigidez à flexão .....	63
Tabela 17 - Resultados obtidos para a condição de T <sub>m</sub> : 8°C .....	69
Tabela 18 - Resultados obtidos para a condição de T <sub>m</sub> : 25°C .....	69
Tabela 19 - Resultados obtidos da resistência ao impacto para as duas condições em estudo .....	71
Tabela 20 - Tratamento dos materiais reciclados para a moldação por injeção .....	75
Tabela 21 - Processabilidade dos materiais reciclados.....	75
Equação 1 - Equação utilizada para o cálculo do grau de cristalinidade .....	28
Equação 2 - Cálculo do índice de refração.....	30
Equação 3 - Fórmula para o cálculo da turbidez .....	32
Equação 4 - Cálculo da tensão .....	32
Equação 5 - Cálculo da deformação .....	32
Equação 6 - Lei de Hooke .....	33
Equação 7 - Fórmula para determinar a deflexão vertical no disco .....	34

Equação 8 - Determinação da rigidez do material .....	34
Equação 9 - Formula para determinar a rigidez do material em discos .....	35
Equação 10 - Formula para determinar o fator de correção .....	35
Equação 11 - Equação para determinar a rigidez à flexão “reduzida” .....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

PET - Poli (tereftalato de etileno)

RPET xxx - Reciclado de Poli (tereftalato de etileno)

PVC - Poli (cloreto de vinilo)

MFI - Índice de fluidez

DSC - Calorimetria diferencial de varrimento

UE - União Europeia

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea

T<sub>cc</sub> - Temperatura de cristalização a frio

T<sub>f</sub> - Temperatura de fusão

ΔH<sub>m</sub> - Entalpia de fusão

ΔH<sub>c</sub> - Entalpia de cristalização

ΔH<sub>100% cristalino</sub> - Entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino

Ø<sub>d</sub> - Fluxo de luz difundida

Ø<sub>t</sub> - Fluxo de luz transmitida

σ - Tensão

ε - Deformação

E - Modulo de elasticidade

δ - Alongamento

L - Comprimento do provete na zona paralela

T<sub>m</sub> - Temperatura do molde

V<sub>i</sub> - Velocidade de injeção

P<sub>i</sub> - Pressão de injeção

2<sup>a</sup> Pressão - Pressão de pressurização

T<sub>c</sub> - Tempo de ciclo







## 1. INTRODUÇÃO





## 1.1 Enquadramento

Desde a segunda metade do século vinte, os plásticos tornaram-se elementos preponderantes para a inovação e desenvolvimento tecnológico, fazendo com que os últimos sessenta anos fossem apelidados como a “idade do plástico”. Assim, os plásticos encontram-se presentes no quotidiano de cada pessoa sob diversas formas, em diversos sectores como o setor automóvel, o setor da aviação, o setor eletrotécnico, o setor informático, o setor têxtil e o setor alimentar [1].

O poli (tereftalato de etileno) - PET, é um dos polímeros mais utilizados na indústria, em especial na indústria das embalagens e das fibras têxteis. O exemplo das garrafas de água é um tipo de aplicação com um ciclo de vida curta, sendo muito fácil substituir uma garrafa por outra devido ao seu baixo custo, conduzindo ao seu despejo no meio ambiente de uma forma irresponsável e contribuindo diretamente para o aumento da poluição ambiental. Surge então a necessidade de encontrar a melhor forma de tratamento para os resíduos de embalagens, de modo a reduzir e/ou a minimizar a poluição causada pelo seu despejo. Dentro das várias soluções encontradas para combater a poluição causada pelas embalagens (aterros sanitários, recuperação energética, reciclagem mecânica e reciclagem química), a reciclagem mecânica, quando comparada com os outros tipos de tratamento, é a solução mais viável quer a nível económico quer a nível ambiental, possuindo a vantagem de acrescentar valor final aos reciclados de plástico [2].

De modo a tornar o reciclado de PET o mais puro possível, a reciclagem mecânica possui várias etapas como a recolha, triagem, moagem, lavagem, secagem e possível granulação destes. As várias etapas são realizadas de modo a eliminar todas as contaminações que possam estar conjuntamente com os flocos de PET tais como outros tipos de plástico (PVC,PE,PP,PS...), colas, adesivos ou partículas metálicas. Estes contaminantes são os principais responsáveis por dificultar o reprocessamento do PET e pela deterioração das propriedades físicas e químicas durante a fase de reprocessamento [3].

Em todas as etapas da reciclagem mecânica de PET são eliminados diferentes reciclados sendo que estes tipos de reciclados apesar de possuírem uma percentagem de contaminação mais alta quando comparada com o reciclado final podem apresentar propriedades mecânicas que possibilitem a sua utilização em aplicações de uso comum e que possam acrescentar valor ao PET reciclado.

## 1.2 Objetivos e motivação do trabalho

Este trabalho tem como objetivo o estudo do PET reciclado e a valorização dos subprodutos originados na reciclagem do PET. A reciclagem mecânica do PET, por conter várias etapas, dá origem a flocos de PET e flocos de PET contendo diferentes níveis de contaminação. Estes subprodutos têm valor comercial reduzido, sendo que os de maior contaminação o valor comercial é nulo, se for possível encontrar aplicações os produtos em que estes possam ser usados, resulta numa mais-valia comercial, ambiental e económica.

Pretende-se verificar se é viável e possível, processá-los através da moldação por injeção com vista a sua utilização em peças plásticas de grande consumo.

No presente estudo são utilizados quatro tipos de reciclados provenientes do ciclo da reciclagem mecânica de garrafas de PET, sendo as moldações neste estudo produzidas com 100% de material reciclado.

Como se verificará na revisão bibliográfica, os estudos de reciclagem de PET apontam para a sua mistura com material virgem para obter melhores propriedades finais. Neste caso, não é esse o objetivo, mas sim a compreensão das potencialidades de utilização de PET reciclado a 100% numa peça.

Uma vez que o PET é um material cuja estrutura morfológica varia fortemente com o processamento e a velocidade de arrefecimento aplicado, é objetivo deste trabalho estudar o efeito da temperatura do molde nas propriedades das peças injetadas. Esta variável afeta as propriedades finais do produto visto que só não altera as propriedades óticas visto que com a temperatura do molde baixa o PET não cristaliza tornando a moldação transparente, e com a temperatura do molde alta o PET cristaliza fazendo com que a moldação fique opaca, mas alterando também as propriedades mecânicas.

O RPET, reciclado de PET, já é comercializado industrialmente e existem vários estudos que analisam a sua utilização em diversas aplicações, contudo são poucos os estudos que comparam moldações produzidas com 100% de material reciclado. Entre os vários estudos, nenhum deles analisa diferentes tipos de reciclados oriundos do mesmo ciclo de reciclagem e os efeitos que as condições de processamento possuem sobre este tipo de materiais. Estes factos tornam-se motivos de interesse, visto que existe cada vez mais uma maior preocupação para o tratamento dos resíduos pós-consumo, que são os principais responsáveis pelo aumento da poluição ambiental, e de aplicar os reciclados “menos limpos” em aplicações de valor acrescentado.

Na Figura 1, encontra-se ilustradas as etapas do presente estudo.

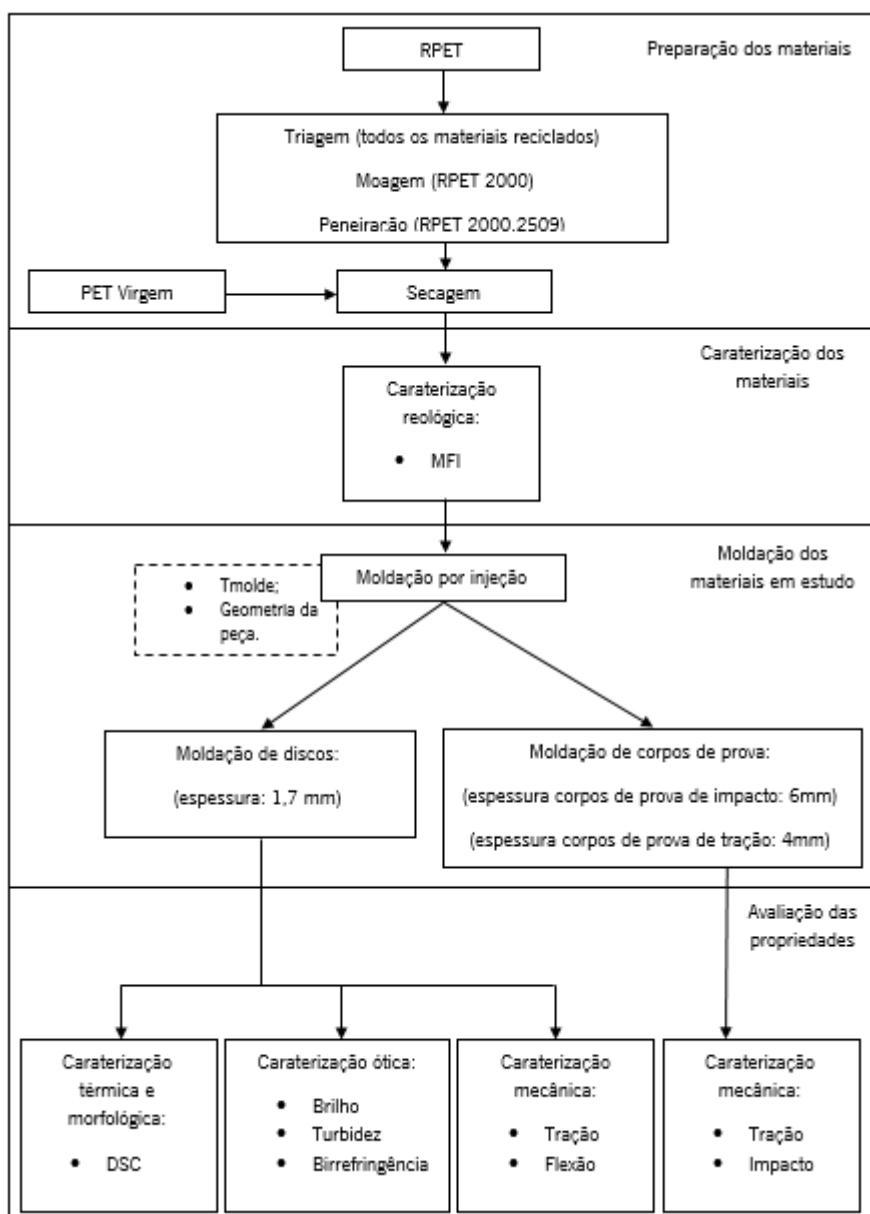


Figura 1 - Fluxograma do trabalho desenvolvido

### 1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se organizada em nove capítulos. De seguida, é descrito o conteúdo de cada capítulo.

No capítulo 2, é apresentado o estado de arte contemplando o consumo de plásticos, as embalagens tendo como foco as garrafas de PET, os problemas associados a utilização excessiva das embalagens,

as soluções para o fim-de-vida dos resíduos de embalagens e abordando a reciclagem mecânica como principal solução de tratamento. Será ainda realizada uma pesquisa de estudos já efetuados sobre a reciclagem mecânica do PET e as suas propriedades.

No capítulo 3, encontra-se uma revisão sobre os conceitos teóricos relativos as técnicas de caracterização.

No capítulo 4, encontram-se descritos os reciclados de PET utilizados no presente trabalho, bem como o procedimento experimental da técnica de processamento utilizada. Neste capítulo encontra-se ainda descrito o procedimento experimental de todas as técnicas de caracterização utilizadas.

No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos bem como a discussão sobre os mesmos.

Nos capítulos 6, 7 e 8, 9 serão apresentadas recomendações para a otimização do processo de moldação por injeção de PET reciclado, conclusões do estudo, sugestões para trabalhos futuros e ainda a bibliografia, respetivamente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



## 2.1 Consumo de plásticos

Atualmente os plásticos desempenham um papel importante na sociedade, tornando-se num dos materiais mais utilizados em diversas áreas. As excelentes propriedades mecânicas e químicas, a sua leveza, a possibilidade de ser moldado em diferentes formas e o seu baixo custo, faz dos plásticos um dos materiais mais apetecíveis, não só para o desenvolvimento de novos produtos, mas também na substituição de outros materiais como o vidro, metais e o papel.

O forte crescimento na indústria de transformação de polímeros nos últimos 60 anos, como é possível verificar na figura 2, teve um importante impacto na sociedade e na economia mundial. A aposta nesta indústria conduziu ao desenvolvimento de novos produtos e a inovação de tecnologias em diversas áreas/industrias, tais como: a área da saúde, a indústria das embalagens, a indústria automóvel, permitindo desta forma a formação de novos postos de trabalho [4].

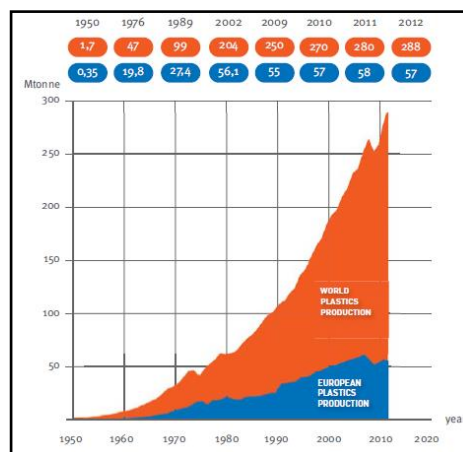


Figura 2 - Evolução da produção de plásticos [1]

Olhando para os tipos de aplicações em que são utilizados os plásticos, segundo a associação PlasticsEurope [5], em 2014 as embalagens correspondem ao maior setor de aplicação, representando cerca de 40% da procura em plásticos, como mostra a figura 3.

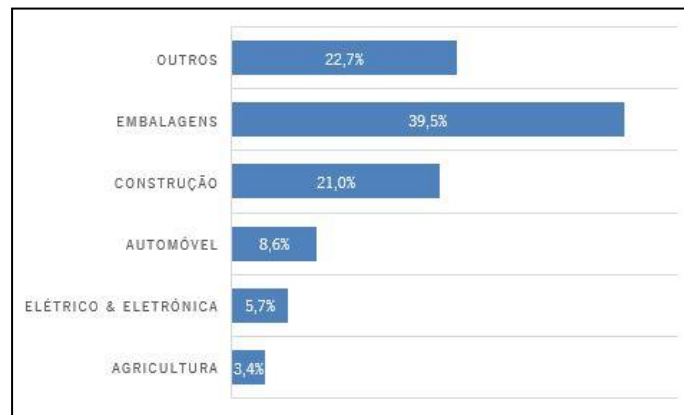


Figura 3 - Setores de aplicação dos polímeros em 2014 na União Europeia [5]

## 2.2 Embalagens

As embalagens são utilizadas para guardar e transportar um produto, tendo como principal função preservar e garantir a qualidade do mesmo. As embalagens podem ser classificadas em três tipos: as primárias, as secundárias e as terciárias. As primárias são aquelas que estão em contacto direto com o produto, como por exemplo as garrafas de água, as secundárias são utilizadas para armazenar as embalagens primárias de modo a facilitar o seu transporte, e por fim, as terciárias são utilizadas para facilitar o transporte de grandes quantidades de embalagens secundárias [6].

Olhando em especial para as embalagens primárias, as excelentes propriedades de barreira que garantem a qualidade do produto, a possibilidade de moldar em diferentes formas que facilita o seu manuseamento, o seu baixo custo e a sua baixa densidade quando comparada com outros materiais, como o vidro e o metal, fazendo com que o transporte seja mais fácil, faz dos plásticos um material perfeito para ser utilizado em embalagens para contacto alimentar.

Segundo a associação PlasticsEurope [5], o PET é um dos polímeros mais utilizados na indústria das embalagens.



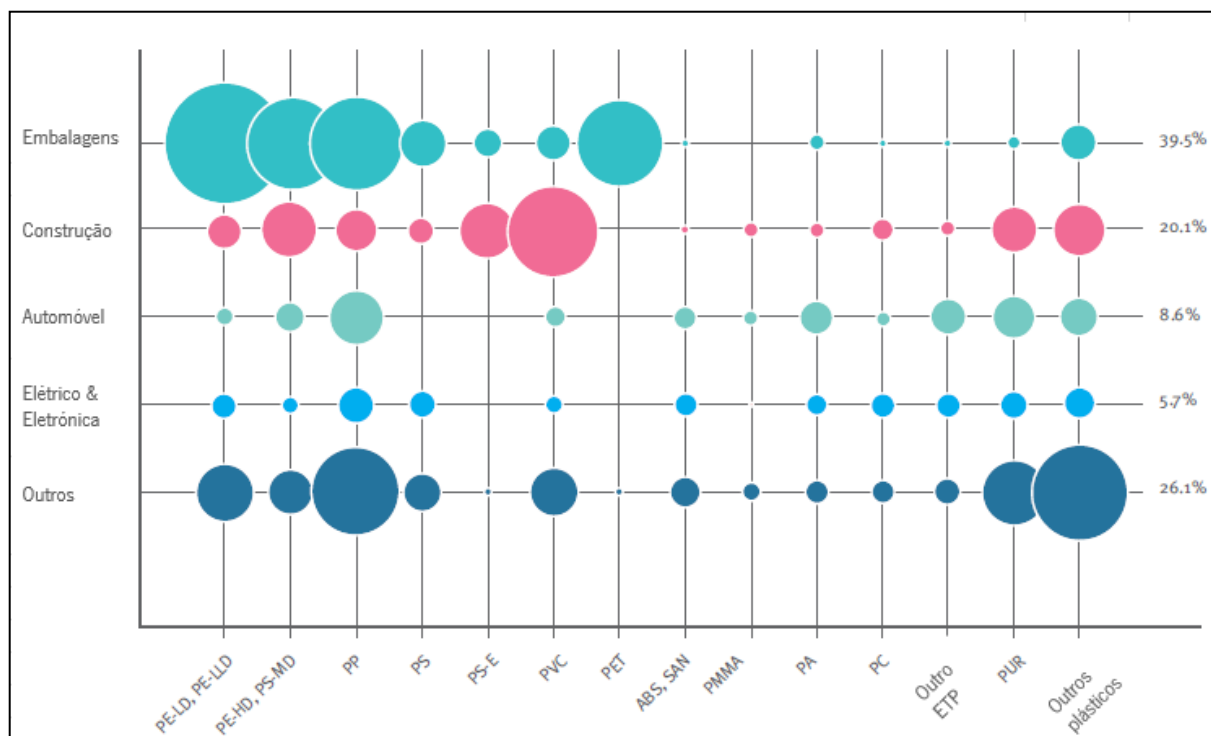


Figura 4 - Procura de plásticos em função do polímero e do tipo de aplicação na UE em 2014 [5]

### 2.3 Poli (tereftalato de etileno) – PET

O PET é um polímero semi-cristalino da família dos poliésteres, sendo um dos termoplásticos mais versáteis. Este possui como principais vantagens, as excelentes propriedades mecânicas como a resistência a tensão e ao impacto, excelente resistência química, boa processabilidade, possibilidade de coloração, boa estabilidade térmica e é facilmente reciclável [7][8].

É devido às excelentes propriedades de barreira documentadas na tabela 2, à sua transparência, leveza e de ser atóxico, que faz do PET um dos polímeros mais utilizados para contacto alimentar, mais especificamente em garrafas de água [8].

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e físicas do PET

Propriedades Mecânicas	Unidade	Valor	Fonte
Tensão de cedência	(MPa)	48 - 72	[9]
Módulo de elasticidade	(GPa)	2,8 - 4,1	[9]
Elongação á rotura	(%)	30 - 300	[9]
Resistência ao impacto	(kJ/m²)	1,5 – 3,5	[10]
<b>Propriedades físicas</b>			
Massa Volúmica	(g/cm³)	1,29 – 1,40	[11]
Temperatura de transição vítrea	(°C)	73 - 80	[11]
Temperatura de fusão	(°C)	245 - 265	[11]

Tabela 2 - Permeabilidade de vários polímeros (a) cm<sup>3</sup>-mil/m<sup>2</sup>/24hr, (b) g-mil/100 in.2/24hr [12]

	CO <sub>2</sub> (a)	O <sub>2</sub> (a)	Vapor de água (b)
<b>Poli (terefalato de etileno)</b>	540	75	2.0
<b>PLA</b>	18-22	38-42	18-22
<b>Polietileno de alta densidade</b>	18000	4000	0,5
<b>Polipropileno</b>	7000	3500	0,5

O PET é principalmente utilizado em embalagens alimentares, bebidas destiladas, refrigerantes, bebidas não gaseificadas e ainda em artigos de higiene pessoal. Este também pode ser utilizado para fazer recipientes de mostarda, manteiga de amendoim, temperos, óleos, xaropes e ainda misturadores de cocktails [11].

### 2.3.1 Parâmetros de processamento do PET

O PET devido ao seu fácil processamento, pode ser processado por várias técnicas de processamento, contudo, é na moldação por injeção e na moldação por sopro, essencialmente utilizadas para a produção de garrafas, e na moldação por extrusão para a produção de filamentos, principalmente com o material reciclado, as grandes áreas de utilização do PET.

Nas tabelas seguintes, são descritas as condições de processamento de injeção e de moldação de injeção-sopro típicas para o PET [13][14].

Tabela 3 - Condições de injeção típicas para o PET [13]

Material	Perfil de temperaturas cilindro-bico (°C)	Temperatura do molde (°C)	Pressão de injeção (Bar)	Pressão de compactação (Bar)	Contrapressão (Bar)
PET	260-280	20-140	800-1500	500-1200	80-120

Tabela 4 - Parâmetros de processamento típicos para a moldação de injeção-sopro [14]

Parâmetros do processo	Valor (unidade)
Velocidade de injeção	200 m s <sup>-1</sup>
Pressão de injeção	137 Bar
2ª Pressão	59 Bar
Tempo de injeção	0,77 s
Tempo de ciclo	18,5 s
Velocidade do parafuso	100 rpm
Pressão de sopro	4,9 Bar
2ª Pressão de sopro	19,6 Bar
Perfil de temperaturas	275-275-300-275 °C
Temperatura da água	15 °C
Temperatura do óleo da máquina	35 °C

## 2.4 Problemas associados a utilização dos plásticos

A utilização dos plásticos em aplicações que possui uma vida útil curta, como é caso das garrafas de água, apresentam dois grandes problemas: a sua fonte e o facto de não se degradarem no ambiente. Segundo Hall *et al.* [15] a principal fonte dos polímeros, o petróleo, está cada vez mais perto do seu fim. Quanto ao segundo problema, as embalagens são as principais responsáveis pelo aumento da chamada “poluição visual”, devido ao facto de estas possuírem um baixo custo, faz com que seja mais fácil substituir uma embalagem por outra, conduzindo desta forma, a elevados níveis de resíduos após

a sua utilização. Na figura 5, pode-se observar um dos resultados do despejo irracional das embalagens no meio ambiente, neste caso no oceano indico.



Figura 5 - Poluição causada pelo despejo irracional de plásticos no meio ambiente [16]

Outro fator adicional que conduz ao aumento da poluição causada pela deposição das embalagens é o aumento populacional, que leva a uma maior procura de aplicações de vida útil curta, como são as garrafas de água, aumentando desta forma a formação de resíduos, como é possível verificar na figura 6.

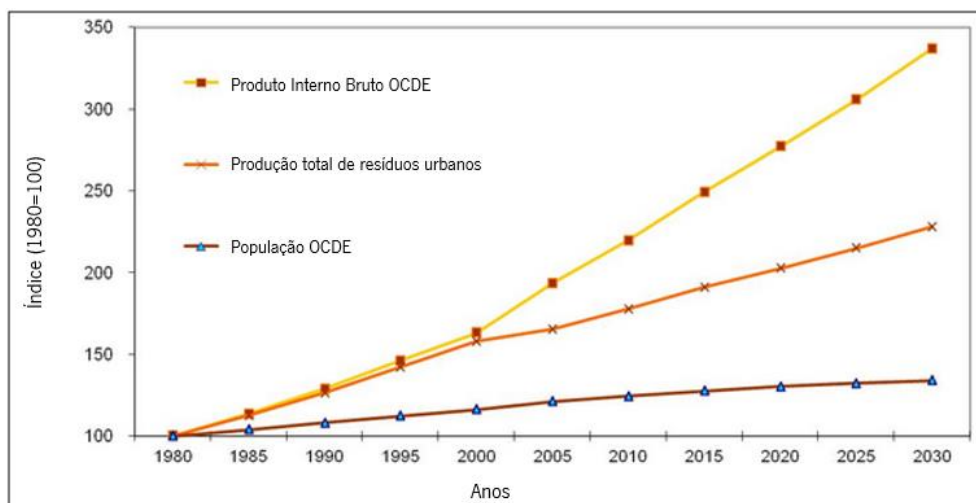


Figura 6 - Evolução da população e da formação de lixo na OCDE até 2030 [17]

A associação PlasticsEurope [1] estima que as aplicações em embalagens dominam o lixo criado pela deposição dos plásticos, com cerca de 62% do total do lixo. Outras aplicações como a agricultura ou como a construção contam somente com 5% cada.

É nesta temática, que surge a necessidade de encontrar a melhor solução não só para reduzir/eliminar a poluição causada pelo despejo irresponsável das embalagens no meio ambiente, bem como melhorar a gestão de resíduos de plástico no final da sua vida útil.

## 2.5 Soluções para o tratamento dos resíduos de plástico

As soluções que atualmente existem para o tratamento dos resíduos de plástico são: a deposição em aterros sanitários, a recuperação energética e por fim, a reciclagem.

A deposição em aterros sanitários não deve ser considerada uma opção, pois não só ocupa uma grande área de terra, mas também gera bio-aerossóis, odores, causa perturbação visual e pode libertar químicos perigosos para o solo [2]. Desta forma, este tipo de “tratamento” não deve ser considerado como opção, visto que não acrescenta valor final ao produto, podendo ainda implicar impactos mais negativos para o ambiente.

A segunda solução, passa pela combustão dos resíduos de plástico utilizando, para tal, incineradores, aproveitando o elevado valor calorífico dos polímeros para gerar energia elétrica. Contudo através utilização deste tipo de tratamento existe a possibilidade de emissão de gases para o ambiente que provocam o efeito de estufa [2].

Por fim, a reciclagem surge como a principal e a melhor solução para o tratamento de resíduos plásticos. Existem dois tipos de reciclagem: a reciclagem química e a mecânica.

A reciclagem química transforma os resíduos de plástico em monómeros e reorganiza-os para produzir um novo material [3]. No entanto, este método de tratamento é limitado devido aos elevados custos de tecnologia para transformação e os elevados requisitos de pureza impostos pelos regulamentos de resíduos [18].

A reciclagem mecânica consiste na transformação de resíduos de plástico em flocos, através de várias etapas. Este tipo de reciclagem apresenta as vantagens de ter um processamento mais simples e custos de tecnologias para a transformação mais baixos quando comparados com a reciclagem química [3].

Um estudo realizado por Borodin *et al.* [19], onde compara o impacto ambiental de 1 Kg de uma garrafa de PET com três formas de tratamento para diminuir a poluição causada pelas embalagens, refere que entre a reciclagem, a inceneração ou a deposição dos resíduos em aterros sanitários, a reciclagem não é só a forma de tratamento que requer menos energia para reciclar 1 Kg de PET mas também a que emite menos gases para a atmosfera, gases que são os principais responsáveis pelo aquecimento global. Na tabela 5, são comparadas as três formas de tratamento relativamente a energia consumida e as emissões de gases.

*Tabela 5 - Comparação das três formas de tratamento mais utilizadas [19]*

	<b>Reciclagem</b>	<b>Aterros sanitários</b>	<b>Incineração</b>
<b>Energia total (mJ)</b>	113,27	144,2	118,7
<b>Emissões de gases (g)</b>	2603,45	4610,98	4452,85

## 2.6 Motivações para a reciclagem mecânica do PET

O PET é um dos polímeros que recolhe uma maior atenção para a reciclagem, isto prende-se com os factos de poder ser facilmente reciclado devido a sua natureza química [21], de ser utilizado numa aplicação que conduz ao aumento dos resíduos de plástico pós-consumo e possuir a vantagem da sua recolha e separação ser facilitada devido ao seu destaque visual.

De modo a melhorar a gestão de resíduos, e devido ao facto de a maioria dos resíduos serem depósitos em aterros sanitários, a UE redigiu uma diretiva com o intuito de ter uma utilização mais eficiente dos recursos disponíveis. A UE afirma que a transformação dos resíduos em recursos é fundamental para aumentar a eficiência dos recursos e fechar o ciclo numa economia circular [20]. Para atingir os objetivos da diretiva a UE oferece incentivos económicos para os produtores que produzem produtos com material reciclado e para quem participa no apoio a recuperação dos resíduos e em esquema para a reciclagem [20].

Segundo a associação PlasticsEurope [1] a recolha de embalagens de pós-consumo nos últimos anos tem vindo a aumentar, sendo que em 2012 cerca de 69% das embalagens foram recolhidas, significando um aumento de 3.3% em relação ao ano anterior. Na Europa, cerca de 35% do lixo

recolhido foi reciclado mecanicamente, 0,5 % reciclado utilizando a reciclagem química e por fim, cerca de 35% do lixo foi convertido em energia elétrica utilizando a incineração como forma de tratamento, o resto do lixo foi enviado para aterros sanitários.

Segundo a associação PlasticsEurope [5], desde 2006, tanto a reciclagem como a recuperação energética têm vindo a crescer como formas de tratamento para os resíduos pós-consumo. Entre estas duas formas de tratamento, a reciclagem foi a que teve um maior crescimento, crescendo cerca de 64% desde 2006. Na figura 7, podemos observar a evolução das três formas de tratamento para os resíduos pós consumo.

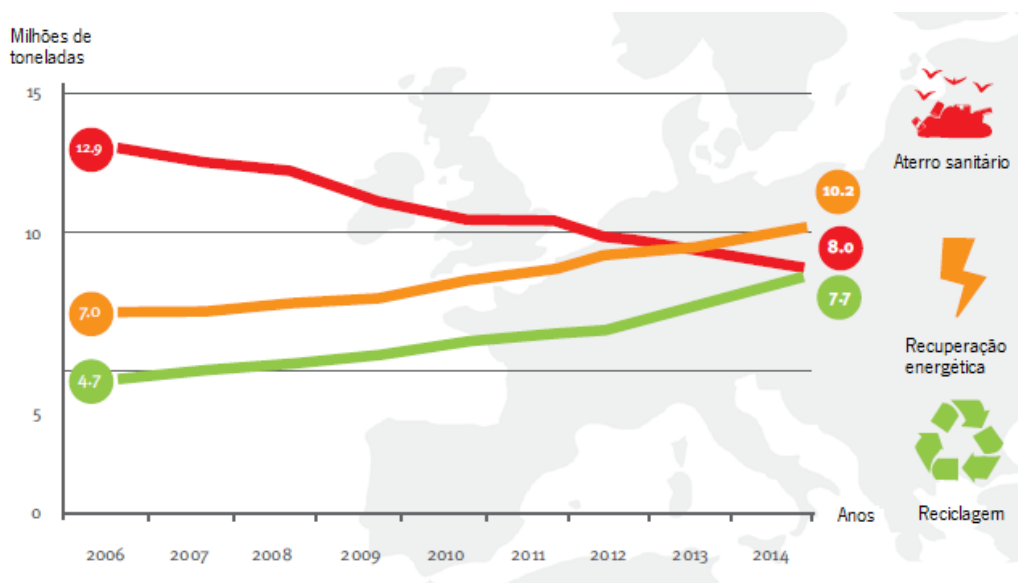


Figura 7 - Evolução das três formas de tratamento de resíduos desde 2006 [5]

Focando as garrafas de água, em 2012 cerca de 1,68 Mt foram recolhidas para serem recicladas, mais 5,6% do que o ano anterior [21]. A percentagem de recolha de garrafas de PET na União Europeia tem aumentado de ano para ano, sendo que em 2011, 51% das garrafas que se encontravam a venda no mercado foram recolhidas e enviadas para a reciclagem [22], esse aumento é detalhado na figura 8.

Em suma, os incentivos oriundos da UE para a produção de produtos com material reciclado e para a prática da reciclagem mecânica, o aumento da taxa de recolha das embalagens de água e o desenvolvimento de novas tecnologias que permitem melhorar as propriedades do reciclado são fortes incentivos para a prática da reciclagem mecânica como forma de tratamento dos resíduos de plástico.

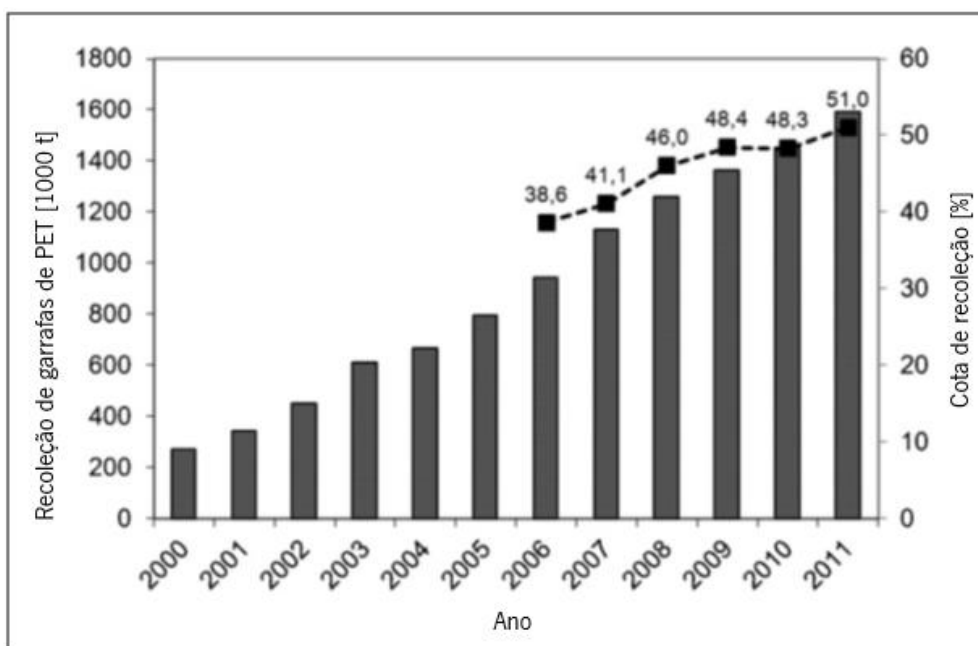


Figura 8 - Quantidade de garrafas de PET recolhidas na UE [22]

## 2.7 Reciclagem mecânica do PET

O maior problema na reciclagem consiste na heterogeneidade dos resíduos que se encontram conjuntamente com as garrafas de PET causando a deterioração de propriedades do material reciclado, desta forma, a reciclagem mecânica de PET envolve várias etapas, que tem como finalidade de tornar o produto final o mais limpo/puro possível, eliminando todo o tipo de contaminações que os flocos possam conter. As etapas detalhadas por Hernandez *et al.* [11] pela organização Practical Action [3] e por Hopewell *et al.* [23] envolvem a recolha, a triagem ou separação, a redução de tamanho, a lavagem e tratamentos adicionais de separação.

Na primeira etapa, as garrafas podem ser recolhidas em bermas de estradas e em depósitos especificados para embalagens – os ecopontos. Hopewell *et al.* [23] refere que os depósitos especificados para embalagens tem um enorme sucesso na recolha de garrafas de água, sendo cerca de 30 a 40% recuperadas. A triagem ou a separação das embalagens pode ser manual e/ou automática, nesta etapa são removidos os rótulos/etiquetas e tampas das garrafas, metais, papéis e vidros. Através de detetores são eliminados outros tipos de plástico como o poli (cloreto de vinilo) - PVC. Na etapa seguinte as garrafas são trituradas, dando origem a flocos com tamanho entre 0,5 a 2 cm [3]. A etapa de moagem é bastante importante pois permite acomodar melhor o material no



equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente [24].

Os flocos são posteriormente lavados para remover colas, adesivos, resíduos de comida e fibras de celulose. Na última etapa, ocorrem tratamentos adicionais de separação para purificar os flocos de PET, utilizando a diferença de densidades para separar o PET das pólioiefinas, bem como a utilização de detetores que possibilitam a remoção de metais.

Apesar de serem utilizadas várias etapas de remoção dos contaminantes, este processo não os consegue eliminar a 100%, causando problemas durante o processamento e deteriorando as propriedades dos produtos finais.

Nas etapas anteriores descritas, o processo de flotação é um processo fundamental e importante na separação dos materiais, este processo permite aumentar a pureza e a qualidade do material reciclado, dessa forma existe vários métodos que permitem não só a separação mas também a lavagem dos flocos de PET.

O processo mais simples e mais fácil para separar os materiais é utilizar a diferença de densidades dos materiais, utilizando a água como “agente” de separação. Todos os materiais que apresentam densidade superior a água, como é o caso do PET, o PVC e o PS, afundam, enquanto os materiais com densidade inferior, como é o caso do PP e dos PE's, flutuam [25].

Outro método consiste na separação dos componentes da garrafa antes do processo de moagem. As garrafas esmagadas, previamente selecionadas por cores, são colocadas num banho quente, entre 70°C a 100°C, no qual a garrafa encolhe, possibilitando a remoção das tampas e etiquetas. Após a moagem, os flocos atravessam um movimento de água através de um hidrociclone para remover possíveis resíduos de PE e adesivos. Por fim, os flocos de PET passam por um detetor de metais, de forma a remover possíveis contaminações de alumínio [25].

A utilização de solventes é outro possível método de separação de materiais. Neste, os materiais são dissolvidos num solvente, filtrados e precipitados de novo por um não solvente. Este método inclui varias etapas de flutuação/imersão e a utilização de solventes clorados. Estes solventes dissolvem os adesivos, o PE e as etiquetas, enquanto as etapas de flutuação/imersão separam o alumínio do PET. Por fim, o solvente é retirado e os flocos são secos [25].

Outra das formas utilizadas para remover os contaminantes, é a utilização de agentes de limpeza. Para tal, as garrafas esmagadas, previamente selecionadas por cores, são exaustivamente lavadas numa solução a quente contendo um agente de limpeza. Depois de a lavagem estar completa, as tampas são

removidas mecanicamente e as etiquetas removidas por filtração. Após a secagem dos flocos, estes atravessam por um detetor de metais para remover possíveis contaminações de alumínio [25].

Em literatura, é possível encontrar alguns estudos que procuram melhorar e aumentar a pureza do material reciclado. Mancini *et al.* [26], realizaram um estudo no qual incorporaram mais uma etapa de lavagem ao processo de reciclagem convencional. Os flocos de PET depois de serem lavados com água eram submetidos a uma reação numa solução aquosa de hidróxido de sódio. Os resultados indicam que com a lavagem química adicional, os flocos de PET obtêm um maior nível de pureza. Outro estudo realizado por Guo *et al.* [27], no qual utilizam dois tipos de agentes de limpeza, nomeadamente dodecil sulfato de sódio e hidróxido de sódio com sebacato de dibutilo, para separar os materiais por flutuação. Neste estudo Guo *et al.* [27], concluem que após duas etapas de flutuação, a pureza do material reciclado atinge os 90%, afirmando que o sistema de separação desenvolvido pode separar com sucesso os diversos materiais.

## 2.8 Fatores que influenciam a qualidade do material reciclado

Thiele e Gneuss [28] , Dvorak *et al.* [29] e Awaja [7] documentam os vários fatores que influenciam a reciclagem mecânica. Entre os fatores evidenciados, o PVC, os adesivos, as colas, a humidade, as partículas coloridas, outros materiais não-plásticos como o metal, e o vidro, são os principais fatores de contaminação do material reciclado.

O PVC, os adesivos e as colas se não forem removidos, produzem ácidos como o ácido clorídrico e o ácido acético, que levam a quebra das ligações das cadeias durante o processamento resultando na diminuição da viscosidade do material reciclado e na perda de propriedades [7]. A presença do PVC no material reciclado pode ainda causar pontos pretos no produto final [29].

Devido ao facto do PET ser um material higroscópico, é necessário através de uma etapa de secagem, a remoção da humidade dos flocos provenientes da etapa de lavagem. Se a humidade não for removida, esta pode causar a redução da massa molecular através de reações de hidrólise [7].

Partículas coloridas, provenientes de rótulos ou de outras garrafas com cor diferente, pode constituir um problema se as diferentes cores resultantes no produto final forem indesejáveis [7].

Por fim, a presença de materiais não-plásticos, como o metal e o vidro, podem causar a redução das propriedades mecânicas, distúrbios visuais no produto final e causar danos nas células de transformação de material reciclado [28]. Relativamente ainda a contaminação por parte partículas

metálicas, os íons destes promovem reações de transesterificação e de policondensação, conduzindo a heterogeneidade química do material reciclado que afeta o seu comportamento reológico [30].

Outros tipos de contaminantes, como os detergentes, gasóleo e ainda pesticidas, podem ser bastante perigosos se o processo de reciclagem não os conseguir remover totalmente [30].

Na tabela 6, são quantificados os requisitos mínimos para o reprocessamento dos materiais reciclados de PET.

Em literatura são encontrados alguns estudos que analisam quais os possíveis efeitos das contaminações nos flocos de PET.

Um estudo realizado por Paci *et al.* [31] documenta que à temperatura de processamento do PET, o PVC degrada, libertando ácido clorídrico causando a cisão da cadeia do PET. Neste estudo, Paci *et al.* [31] concluem que a presença de concentrações baixas de PVC é bastante perigoso para o reprocessamento do PET.

Outro estudo realizado por Navarro *et al.* [32], que estudam a presença de polietileno entre os flocos de PET, concluem que a presença do PE resulta na perda de viscosidade do material. Navarro *et al.* [32] concluem ainda que a presença de PE acima dos 5% resulta na perda de propriedades mecânicas.

Em literatura também é possível encontrar estudos que analisam a incorporação de aditivos, de modo a evitar a perda de propriedades do material reciclado. Tavares *et al.* [33] estudam a influência de um extensor de cadeia, com o objetivo de aumentar a massa molecular e dessa forma restaurar as propriedades reológicas. Neste estudo, concluíram que a adição do extensor de cadeia aumentou significativamente a massa molecular do reciclado de PET.

*Tabela 6 - Requisitos mínimos para o reprocessamento de material reciclado [7]*

<b>Propriedades</b>	<b>Valor (unidade)</b>
<b>Viscosidade intrínseca</b>	>0,7 (dl g <sup>-1</sup> )
<b>Temperatura de fusão</b>	>240 (°C)
<b>Teor de água</b>	<0,02 (% por peso)
<b>Tamanho do floco</b>	0,4 - 8 (mm)
<b>Quantidade de corante</b>	<10 (ppm)
<b>Índice de amarelecimento</b>	<20
<b>Teor de metais</b>	<3 (ppm)
<b>Teor de PVC</b>	<50 (ppm)
<b>Teor de Póliolefinas</b>	<10 (ppm)

## 2.9 Aplicações do material reciclado de PET

O reciclado de PET já é comercializado, e dependendo da pureza e qualidade do material reciclado, este pode ser utilizado para produzir diversas aplicações. Atualmente, as aplicações na indústria têxtil e a aplicação “bottle-to-bottle” correspondem aos maiores mercados para o reciclado de PET [21]. No entanto este também pode ser utilizado no fabrico de filmes, de cintas e de recipientes de não contacto alimentar [34].

Na Suíça, a aplicação “bottle-to-bottle” que utiliza garrafas pós-consumidas para produzir novas garrafas de água, possui um enorme sucesso, a identidade PET-Recycling Switzerland (PRS) [35] estabeleceu um sistema em que cerca de 75% das garrafas são recicladas e metade dessa percentagem vai diretamente para a reciclagem “bottle-to-bottle”.

Relativamente à indústria têxtil, que corresponde ao maior setor em que são aplicados os flocos de PET como da para verificar através da figura 9, o reciclado de PET são utilizados essencialmente para fabricar fibras para serem utilizadas em peças de vestuário.

Devido ao facto da reciclagem mecânica de PET estar em contínuo desenvolvimento e crescimento, existe a necessidade de encontrar novas aplicações para o reciclado de PET.

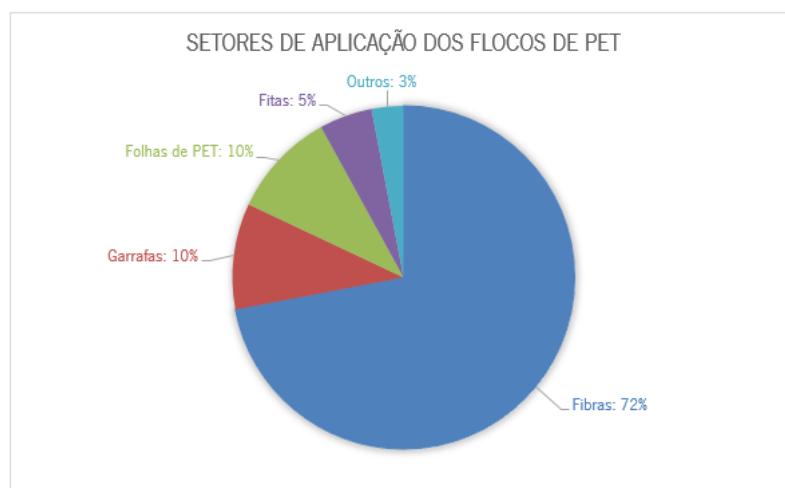


Figura 9 - Mercados alvo dos reciclados de PET [30]

## 2.10 Estudos já realizados sobre a processabilidade de PET reciclado

Existem vários estudos que comparam o material reciclado e o material virgem. As duas maiores áreas de foco dos estudos já efetuados, são a extrusão, nomeadamente de filamento, e a moldação por injeção. Independentemente da área do estudo, os fatores de análise e comparação são as propriedades mecânicas e morfológicas.

Na área da extrusão, Shan-Shan *et al.* [36], comparam as propriedades mecânicas e morfológicas de fibras produzidas com material virgem e reciclado. De acordo com os resultados obtidos, concluíram que as fibras de reciclado possuem uma tensão de cedência e alongamento à ruptura maior do que o material virgem. Referem ainda que as fibras do material reciclado possuem um grau de cristalinidade superior e que as fibras produzidas com o material virgem possuem maior orientação. Concluem ainda através do ensaio de FTIR, que tanto o material virgem como o material reciclado possuem praticamente os mesmos grupos característicos.

Um estudo realizado por Oromiehie *et al.* [37] no qual utilizou três métodos de extrusão diferentes para processar PET virgem, PET reciclado, a mistura entre PET virgem e PET reciclado, com e sem um modificador funcional. Os resultados indicam que a viscosidade intrínseca e o peso molecular na mistura diminuem com o aumento da percentagem de reciclado. Os resultados relativos a cristalização, indicam que o reciclado de PET é tao bom, se não melhor do que qualquer grade de engenharia, derivada à fácil cristalização e processamento. Estes concluem ainda que a adição do modificador funcional melhora as propriedades das misturas.

Outro estudo realizado por Elamri *et al.* [38], no qual caracteriza diferentes reciclados de PET, com origem em empresas distintas, analisando ainda compósitos entre material virgem e material reciclado de PET. Este estudo conclui que o material reciclado possui uma menor massa molecular e uma viscosidade inferior ao material virgem, Contudo, com a adição de material virgem ao material reciclado, Elamri *et al.* [38], concluíram que a adição do material virgem melhora a viscosidade do material.

São vários os estudos que se debruçam sobre a qualidade das moldações obtidas pelo processo de moldação por injeção. Torres *et al.* [39] comparam as propriedades mecânicas e térmicas do PET virgem e de material reciclado com diferentes níveis de limpeza, após processado por injeção, e chegaram a conclusão que o material sofre uma degradação termomecânica, sendo que o material virgem possui um comportamento dúctil e o material reciclado exibe um comportamento frágil. Documenta ainda que o aumento das impurezas no material reciclado deteriora as suas propriedades.

Outro estudo, realizado por Pawlak *et al.* [40] caracteriza vários tipos de material reciclado contendo diferentes tipos de contaminações e de diferentes indústrias de tratamento comparando propriedades mecânicas e térmicas. Este estudo relata que o aumento da quantidade do PVC provoca a diminuição da viscosidade, conduzindo a uma diminuição da massa molecular. Conclui ainda que as propriedades mecânicas das amostras moldadas por injeção são fortemente deterioradas.

Num estudo realizado por Ronkay *et al.* [41], onde desenvolve e analisa compósitos por moldação por injeção, utilizando o reciclado de PET como matriz e fibras de vidro e de basalto como material de reforço. Neste estudo os autores comparam as propriedades mecânicas obtidas dos compósitos obtidos, concluindo que a adição das fibras melhora a rigidez à tração e à fratura sem que ocorra uma degradação significativa de as outras propriedades. Refere ainda que a adição das fibras de basalto pode ser uma boa opção para o desenvolvimento de um material de engenharia com boas propriedades mecânicas.

Um estudo realizado por Awaja *et al.* [14] no qual utiliza a moldação por sopro para avaliar misturas entre materiais reciclados com extensores de cadeia e de material virgem de PET, enuncia que através da mistura entre o material virgem e o reciclado é possível obter resultados similares ou até mesmo melhores do que os resultados evidenciados somente pelo material virgem.

No entanto, existem estudos que procuram identificar outro tipo de soluções para os flocos de PET, nomeadamente na área da construção civil servindo como material de reforço. Num estudo realizado por Frigione [42], no qual substitui 5% de areia siliciosa por um dos subprodutos da reciclagem mecânica do PET, conclui que as propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à compressão e a tensão de cedência, são ligeiramente inferiores ao valor padrão, possuindo ainda uma maior ductilidade. Refere ainda que apesar da ligeira diminuição das propriedades é possível incorporar estes resíduos sem qualquer tipo de tratamento adicional no betão.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO





### 3.1 Caraterização reológica por índice de fluidez (MFI)

O MFI é um teste industrial utilizado para avaliar a viscosidade de um material e útil para controlo de qualidade [43]. É um ensaio que se baseia na determinação da massa que passa através de um capilar, a uma dada temperatura num determinado período.

O instrumento utilizado para determinar o índice de fluidez, é essencialmente um reómetro capilar de tensão controlada. Este é composto por um cilindro que é aquecido até à temperatura desejada e por uma freira que se encontra na parte inferior. Na parte superior do cilindro é introduzido um pistão que pode ser carregado com diferentes pesos. Os grânulos, flocos ou o pó são então introduzidos no cilindro, previamente aquecido. O pistão carregado com o peso desejado é introduzido no cilindro que força o fluido a sair pela freira. Em intervalos de tempo fixos, o fluido é cortado e posteriormente pesado [44].

A viscosidade do fluido de um polímero é sensível a variações no peso molecular, na distribuição do peso molecular, bem como em ramificações e reticulações ou variações químicas [44].

O índice de fluidez é expresso em g/10min.

### 3.2 Caraterização térmica por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O DSC é uma técnica de análise térmica de materiais, que regista a quantidade de energia absorvida ou libertada pela amostra quando esta é aquecida ou arrefecida, permitindo detetar as transições energéticas que podem ocorrer num material polimérico, tais como, a transição vítrea, a cristalização e a fusão [45]. Desta forma, através deste ensaio é possível caraterizar/identificar um determinado material em relação à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ), permitindo ainda o cálculo da percentagem de cristalinidade dos materiais [46].

As transições energéticas que ocorrem durante o ensaio de DSC podem ser de primeira e de segunda ordem. Relativamente as transições de primeira ordem, como a fusão e a cristalização, estas envolvem a libertação (processo exotérmico) ou a absorção (processo endotérmico) de energia na amostra dando origem a formação de picos. Relativamente a transição vítrea, esta carateriza-se por uma variação de

capacidade calorífica, não originando picos nas curvas de DSC [46]. Na figura 10, encontra-se ilustrada uma curva genérica de DSC.

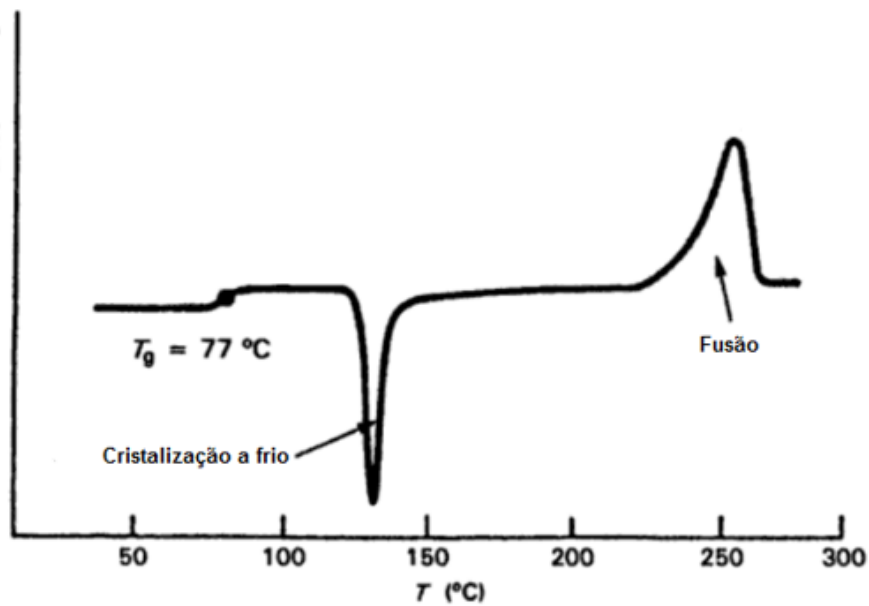


Figura 10 - Curva genérica de PET [47]

Relativamente à curva de DSC, a temperatura de transição vítrea é a primeira transição a ocorrer, esta caracteriza-se por um aumento da capacidade calorífica traduzindo-se numa inflexão na curva, acima desta temperatura as moléculas do polímero começam a ganhar mobilidade. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas ganham cada vez mais mobilidade fazendo com que à temperatura de cristalização o polímero perca o arranjo aleatório da cadeia, formando ligações intermoleculares, originando estruturas cristalinas ordenadas. O último pico a aparecer na curva corresponde à temperatura de fusão, esta transição ocorre quando o material passa do estado sólido para o estado líquido [48].

Como já foi referido o ensaio de DSC permite calcular a percentagem de cristalinidade dos materiais, utilizando para tal a seguinte equação:

$$\%cristalinidade = \frac{\Delta H_{fusão} - \Delta H_{cristalização}}{\Delta H_{100}^{\circ}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Equação 1 - Equação utilizada para o cálculo do grau de cristalinidade

Na equação,  $\Delta H_{\text{fusão}}$  e o  $\Delta H_{\text{cristalização}}$  correspondem, respetivamente à entalpia de fusão e à entalpia de cristalização do material e por fim, o  $\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}$  corresponde a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino. No caso do PET, esse valor é de  $120 \text{ J g}^{-1}$  [49].

### 3.3 Caraterização ótica

#### 3.3.1 Birrefringência

A orientação nos polímeros é um fenómeno de grande importância técnica e teórica. A medição deste fenómeno fornece uma informação valiosa da estrutura e propriedades de um material. Existem dois tipos de materiais, os materiais isotrópicos e os materiais anisotrópicos. Os primeiros possuem as mesmas propriedades em todas as direções, propriedades tais como, o índice de refração e o módulo de Young. Pelo contrário, as propriedades dos materiais anisotrópicos são diferentes em todas as direções. Existem vários métodos que permitem calcular a orientação molecular, tais como a birrefringência, a difração de raio-x, o Raman, a ressonância magnética nuclear ou NMR ou através de fluorescência polarizada [50].

A birrefringência é evidenciada pela capacidade de um material rodar no plano de luz polarizada. Esta é definida pela diferença de índices de refração na direção paralela e perpendicular à direção de orientação [51]. A birrefringência pode ser instrumentalmente avaliada, sendo que os métodos mais utilizados são o método de transmissão e de compensação.

Para determinar a birrefringência é necessário colocar uma amostra transparente entre o polarizador e o analisador, e rodar a mesma  $45^\circ$  sobre o plano y, que corresponde a posição onde a interação entre amplitude do deslocamento ao longo da ligação e a mobilidade dos eletrões é maior [50].

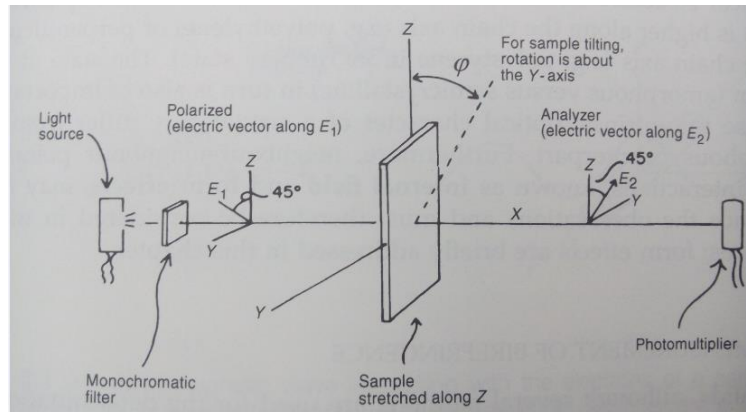


Figura 11 - Aparelho típico para medição da birrefringência [50]

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad \text{Eq. (2)}$$

Equação 2 - Cálculo do índice de refração

A birrefringência pode ser uma propriedade natural ou induzida artificialmente. A primeira é encontrada em materiais cristalinos, enquanto a segunda é induzida mecanicamente, podendo ser induzida através da orientação do fluxo ou através do alongamento do material [51].

### 3.3.2 Brilho

O brilho está associado com a capacidade de uma superfície refletir a luz, sendo definida numericamente pela razão entre o fluxo de luz refletida de forma especular e o fluxo de luz incidente. O brilho de uma superfície é influenciado pelos seguintes fatores [52]:

- Ângulo de incidência da luz;
- Rugosidade da superfície;
- Índice de refração do material.

A medição do brilho de um feixe de luz refletido por uma superfície é obtido através da comparação da refletância especular da amostra a analisar com uma amostra padrão preta, quando o ensaio é

realizado com as mesmas condições geométricas. A reflexão especular refere-se a reflexão de luz, como um espelho, a partir de uma superfície lisa. Quando a luz atinge uma superfície de espelho perfeita, todo o feixe de luz incidente é refletido para fora da superfície, cujo ângulo do feixe de luz incidente é igual ao ângulo do feixe de luz refletido [53]. A medição do brilho especular é realizada através de um medidor de brilho, podendo ser utilizado três diferentes ângulos de incidência  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  ou  $85^\circ$ , sendo o ângulo correto definido através da norma ASTM D 523 [54].

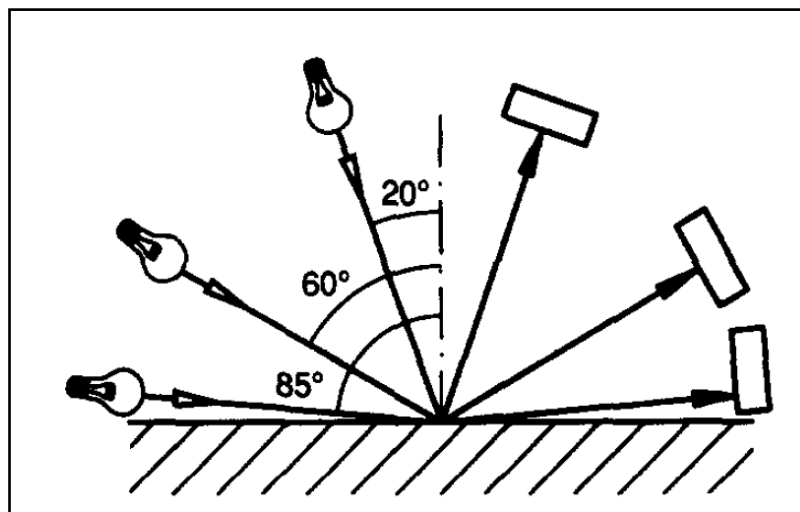


Figura 12 - Geometrias utilizadas para a determinação do brilho [53]

### 3.3.3 Turbidez

A turbidez é um dos parâmetros utilizados para caracterizar a transparência de uma peça. A turbidez pode ser definida por uma redução do contraste do objeto originando uma imagem enevoada ou turva, esta é causada pela dispersão da luz através de um material transparente. A dispersão de luz pode ser provocada por vários fatores tais como a rugosidade do material, a utilização de aditivos, a taxa de cristalização das peças moldadas, ou até pela presença de contaminantes [55].

A turbidez pode ser instrumentalmente medida, para tal é avaliada a transmissão de luz por uma amostra através de um aparelho. A fonte luminosa deste é constituída por uma lâmpada incandescente com filtros que asseguram uma composição espectral, a amostra a analisar é colocada na abertura da esfera integradora, onde será atingida por um feixe de luz. Por fim, a luz que entra na esfera integradora sofre múltiplas reflexões internas, sendo detetada por uma célula fotoelétrica.

Para a avaliação da turbidez, são realizadas duas medições em posições distintas, primeiro mede-se toda a luz que é transmitida pela amostra (entre 0° a 90°), depois é medida a luz que sofreu difusão frontal entre 2,5° a 90°. Por fim, a turbidez é calculada através da razão entre o fluxo da luz difundida (entre 2,5° a 90°) e o fluxo total de luz transmitida, como mostra a equação abaixo:

$$Turbidez = \frac{\Phi_d}{\Phi_t} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

*Equação 3 - Fórmula para o cálculo da turbidez [56]*

## 3.4 Caracterização mecânica

### 3.4.1 Ensaio de tração

Os testes mecânicos desempenham um papel importante na caracterização dos materiais, sendo o ensaio de tração um dos mais utilizados para avaliar as propriedades mecânicas. Num ensaio de tração, um corpo de prova é submetido a um esforço aplicado nas suas extremidades, a uma velocidade e temperatura constante, que tende a alongá-lo até à rutura.

A partir deste ensaio é obtida uma curva tensão vs deformação, que permite caracterizar o material quanto ao seu comportamento quando sujeito a um esforço. A tensão pode ser definida como a resistência interna do material a uma força externa, por unidade de área e é calculada através da equação 4. A deformação é definida como a variação de uma dimensão, quando submetida a um esforço externo, e é calculada através da equação 5.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. (4)}$$

*Equação 4 - Cálculo da tensão [57]*

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L} \quad \text{Eq. (5)}$$

*Equação 5 - Cálculo da deformação [57]*

O comportamento dos materiais divide-se em dois grupos: os materiais frágeis e dúcteis. Os materiais frágeis apresentam uma pequena ou nenhuma deformação plástica e igualmente uma baixa absorção de energia antes da fratura. Os materiais dúcteis (B), ao contrário dos materiais frágeis (A), apresentam uma elevada deformação plástica e absorção de energia antes da sua fratura [58]. A figura 13 ilustra os dois tipos de comportamentos dos materiais [59].

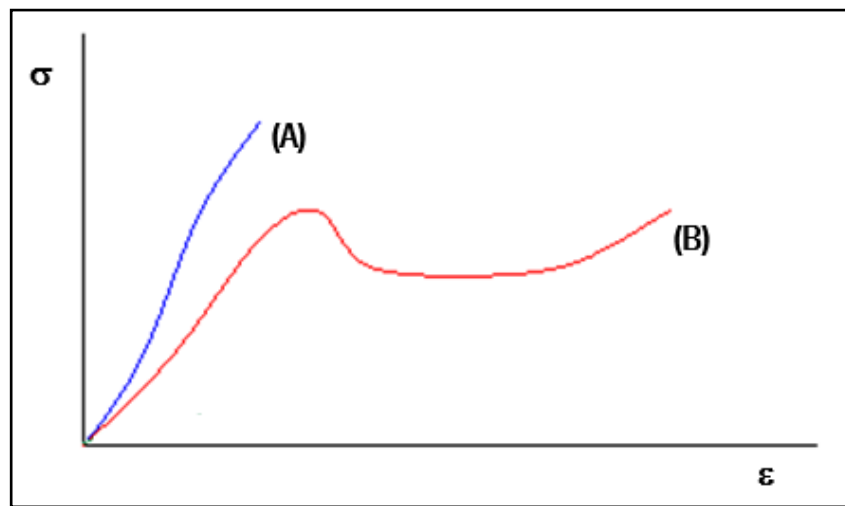


Figura 13 - Curvas típicas de um ensaio de tração, a curva (A) corresponde a um material frágil e a curva (B) corresponde a um material dúctil [59]

Quando sujeitos a esforços, os materiais poliméricos possuem um comportamento viscoelástico. Inicialmente, se as deformações provocadas no material pela aplicação de uma força, desaparecem quando essa mesma força é removida, o material tem um comportamento elástico. Neste regime a tensão -  $\sigma$  é diretamente proporcional a deformação -  $\epsilon$ , pelo que através da lei de Hooke é possível retirar o módulo de elasticidade do material -  $E$  [57].

$$\sigma = \epsilon \times E \quad \text{Eq. (6)}$$

Equação 6 - Lei de Hooke [57]

A partir do momento em que o material atinge a tensão de cedência, o material entra no regime plástico, ou seja, todas as deformações provocadas no material são permanentes. Assim, o material vai apresentando maior resistência à tensão, até que ocorra a fratura das cadeias do polímero [57].

### 3.4.2 Ensaio de flexão em quatro pontos

O ensaio de flexão é um dos métodos utilizados para avaliar as propriedades mecânicas de um material. Neste caso, o ensaio de flexão permite determinar a rigidez do material.

Neste estudo foi utilizado o método de suporte de três pontos de modo a determinar a rigidez das moldações. Este método foi desenvolvido por Bassali sendo mais tarde ligeiramente modificado por Pouzada *et al.* [60][61], devido ao facto do tamanho dos discos excederem os suportes. Inicialmente, Bassali propôs uma solução analítica para calcular a deflexão vertical,  $\delta$ , de um disco carregado por um punção ao centro e suportado por três suportes distribuídos pela periferia do disco, onde:

$$\delta = \frac{3F}{2\pi h^3} \frac{1 - \nu^2}{E} R^2 B(\nu) \quad \text{Eq. (7)}$$

*Equação 7 - Fórmula para determinar a deflexão vertical no disco [62]*

Na Equação 7, F corresponde a força aplicada no centro do disco, o h corresponde a espessura do disco, o E é o módulo de elasticidade, o R corresponde ao raio da circunferência onde os suportes estão colocados e por fim B( $\nu$ ) corresponde a função do coeficiente de Poisson.

Através da Equação 8 é possível verificar que a rigidez do material, C, depende do coeficiente de Poisson, contudo a influência deste parâmetro é mínima visto que para a maioria dos materiais o coeficiente de Poisson possui variações pouco significativas [62].

$$C = \frac{E}{(1 - \nu)^2} \quad \text{Eq. (8)}$$

*Equação 8 - Determinação da rigidez do material [62]*

Para a determinação da rigidez do material, e como acontece em todos os ensaios de flexão independentemente do tipo de amostra, de suportes e de carregamento, esta tem de ser proporcional



ao declive da curva força/deslocamento,  $S_0$ , determinado a partir do ensaio de flexão para deflexões baixas. Como  $S_0 = \frac{F}{\delta}$ , a rigidez pode ser determinada pela equação:

$$C = \frac{3}{2\pi h^3} R^2 B(\nu) S_0 \quad \text{Eq. (9)}$$

*Equação 9 - Formula para determinar a rigidez do material em discos [62]*

No entanto, como referido anteriormente o tamanho dos discos excediam os suportes pelo que estes não coincidiam com a periferia dos discos, para tal Pouzada *et al.* [60][61], desenvolveu experimentalmente um fator de correção,  $S_p$ , sendo este determinado através da equação seguinte:

$$S_p = \frac{S_0}{0,59 \left( 1 - e^{-4,1 \left( \frac{\Delta R}{2R} \right)} \right) + 1} \quad \text{Eq. (10)}$$

*Equação 10 - Formula para determinar o fator de correção [62]*

Na Equação 10,  $S_0$ , corresponde ao declive da curva força/deslocamento e o  $\Delta R$  corresponde ao tamanho do disco que excedeu os suportes. Neste estudo, e a semelhança do estudo realizado por J.P. Nunes *et al.* [42], será determinada a rigidez à flexão “reduzida”,  $C_r = \frac{C}{B(\nu)}$ , através da seguinte equação:

$$C_R = \frac{3}{2\pi h^3} R^2 S_p \quad \text{Eq. (11)}$$

*Equação 11 - Equação para determinar a rigidez à flexão “reduzida” [62]*

Na figura 14, encontra-se ilustrado um esquema representativo de um ensaio de flexão de quatro pontos num disco. Um punção com uma determinada velocidade exerce uma força no centro do disco.

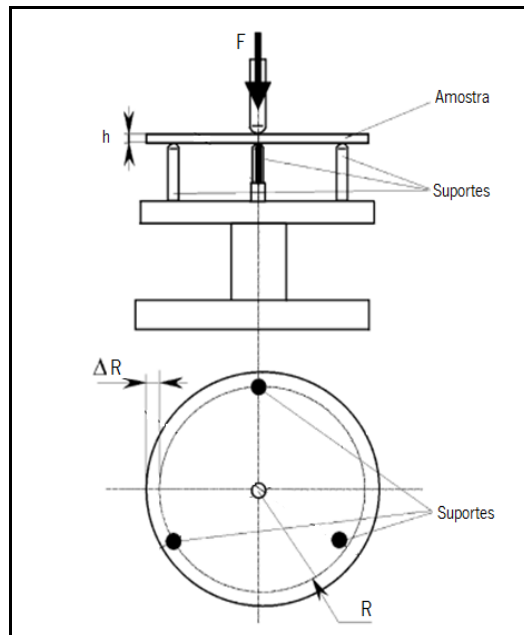


Figura 14 - Ilustração de um ensaio de flexão de 4 pontos num disco [45]

### 3.4.3 Ensaio de impacto Izod-Charpy

As propriedades ao impacto dos materiais estão diretamente relacionadas com a dureza do material, sendo esta definida como a capacidade que o material possui para absorver energia. Quanto maior a dureza de um material, maior será a sua resistência ao impacto [54].

A resistência ao impacto é a capacidade de um material resistir à fratura sob uma determinada carga. O objetivo do ensaio de impacto Izod-Charpy é determinar a capacidade de um corpo de prova resistir à fratura sob o impacto de um pendulo. Para tal, o corpo de prova utilizado neste ensaio tem de possuir um entalhe de modo a fornecer uma área com tensão controlada para promover uma fratura frágil [54].

Os resultados são expressos em  $\text{kJ/m}^2$ , ou seja a energia absorvida é dividida pela área do corpo de prova [63].

## 4. IDENTIFICAÇÃO E PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS EM ESTUDO E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO



## 4.1 Identificação dos materiais em estudo

Na figura 15, encontram-se representados os diferentes tipos de materiais utilizados neste estudo. Estes por serem retirados de diferentes etapas da reciclagem mecânica apresentam na sua composição diferentes níveis de contaminação. Na figura 15 são identificados os flocos de PET “mais limpos”. Os flocos de RPET 2209 possuem na sua composição um maior número de impurezas quando comparado com qualquer um dos outros tipos de flocos. Neste estudo é também utilizado um material virgem de PET que serve como referência.

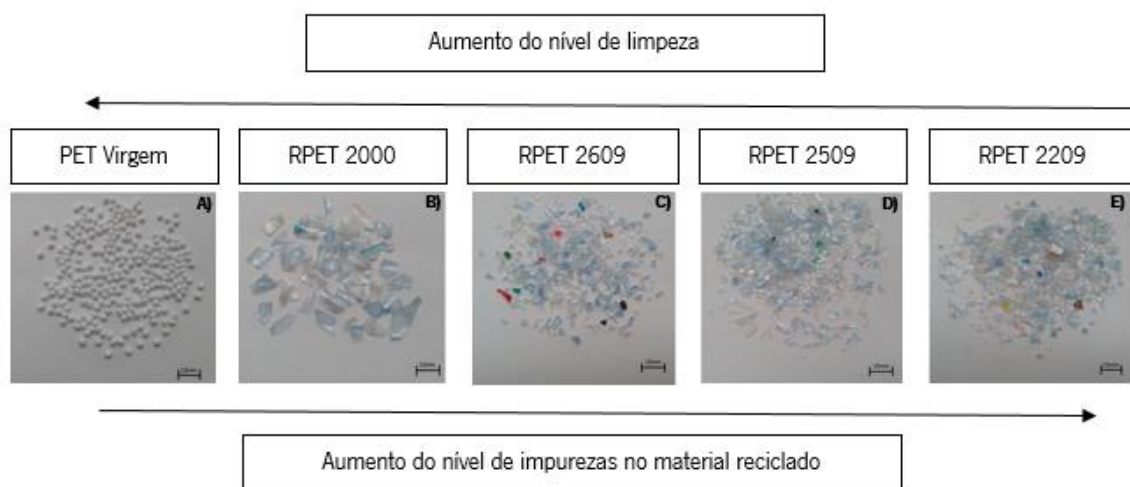


Figura 15 - Esquema dos materiais utilizados neste estudo

Na figura 15 A), encontram-se o PET virgem utilizados na presente dissertação. Este tem a forma de granular típica dos materiais poliméricos após produção.

O RPET 2000 tem como denominação de PET *light blue*, e é o produto final de toda a reciclagem mecânica. É um tipo de reciclado seco e com baixo teor de contaminações. Os flocos de RPET 2000 encontram-se ilustrados na figura 15 B).

O RPET 2609 possui a denominação de Finos ES, e tem como origem os finos de secador, os flocos provenientes desta etapa caracterizam-se por serem um material seco com possíveis contaminações de metal, PVC, borrachas e etiquetas. Estes encontram-se ilustrados na figura 15 C).

O RPET 2509 tem a designação de finos de criva e como o próprio nome indica tem como origem a criva. Os flocos desta etapa apresentam dimensões inferiores a 2 mm, é um material seco e com

possíveis contaminações de metal, PVC, borracha e etiquetas. Estes encontram-se representados na figura 15 D).

O RPET 2209 possui a denominação de Finos EW e tem como origem os finos da máquina de lavar. O material proveniente desta etapa é húmido, e à semelhança do RPET 2609 possui contaminações de metal, PVC, borracha e etiquetas. Os flocos de RPET 2209 encontram-se ilustrados na figura 15 E).

## 4.2 Remoção das partículas metálicas

Devido ao facto dos diferentes tipos de reciclado que provém de todas as etapas da reciclagem mecânica poderem conter partículas de metal, existe a necessidade de as separar/remover de uma forma cuidada e rigorosa de modo a que estes, no processo de moldação por injeção, não danifiquem o equipamento. Para tal e com auxílio de um íman, todos os materiais utilizados no presente trabalhos foram triados e todas as partículas de metal foram retiradas.

Na figura 16 estão representados alguns dos exemplos de partículas metálicas extraídas durante o processo de triagem.

Para avaliar a quantidade de partículas metálicas que cada tipo de material reciclado contém, foi seleccionado e devidamente triado 1 kg de cada material, sendo realizado 3 medições para cada material.



*Figura 16 - Partículas metálicas encontradas nos flocos*

Na tabela 7, são apresentados os resultados da triagem dos materiais reciclados.

*Tabela 7 - Quantidade de partículas metálicas encontradas*

<b>Material</b>	<b>Partículas metálicas (g)</b>
RPET 2000	0
RPET 2609	0,44 ± 0,16
RPET 2509	0,063 ± 0,02
RPET 2209	0,081± 0,03

Analisando os quatro tipos de material reciclado, o RPET 2000 nas três triagens não apresentou qualquer tipo de partícula metálica derivado ao facto de este material passar por um tapete magnético. Os materiais com menor nível de limpeza, o RPET 2509 e o RPET 2209, apresentam um menor número partículas metálicas que o RPET 2609 derivado ao facto de estes materiais serem recolhidos na etapa de flotação dos materiais, e como as partículas metálicas possuem uma densidade superior a da água, estas afundam, levando a que estes materiais apresentam uma quantidade muito inferior de partículas metálicas. Pelo inverso, o RPET 2609, é o material que apresenta mais partículas metálicas, devendo-se ao facto de este ser um tipo de reciclado que afunda no processo de flotação em conjunto com as partículas metálicas sendo que os flocos deste tipo de reciclado não estão sujeitos à etapa de remoção de partículas metálicas.

### **4.3 Processamento de PET e RPET por moldação por injeção**

Para avaliar a processabilidade dos vários materiais disponíveis, foi utilizada a técnica de moldação por injeção, por ser um processo de elevada cadência produtiva e usada para processamento de peças de geometria mais complexa em termos industriais. Nesta dissertação foram produzidas dois tipos de peças, sendo elas corpos de prova para ensaios de tração e impacto e discos injetados lateralmente, cujas dimensões estão indicadas na tabela 8. A diferença entre as duas peças reside na sua geometria, salientando-se também a diferença de espessuras das peças. Para o processo de moldação dos discos foi utilizada a máquina de injeção Ferromatik-Milacron K85 e para moldar os corpos de prova foi utilizada a máquina de injeção Engel Spex Victory 50.

*Tabela 8 - Dimensões das moldações produzidas neste trabalho*

<b>Moldações</b>	<b>Dimensões (mm)</b>
<b>Discos</b>	Diâmetro: 116 Espessura: 1,7
<b>Corpos de prova para ensaios de tração</b>	Comprimento: 190 Largura: 10,5 Espessura: 4
<b>Corpos de prova para ensaios de impacto</b>	Comprimento: 130 Largura: 12,8 Espessura: 6

As condições de processamento foram otimizadas de modo que as moldações fossem totalmente preenchidas e que não possuíssem qualquer defeito como vazios ou chupados. Antes de se iniciar o processo de injeção procedeu-se à secagem dos materiais numa estufa Binder à temperatura de 120°C durante 12 horas.

Na moldação dos discos não foi possível estudar o efeito da temperatura do molde, visto que com o aumento deste parâmetro, todas as peças ficavam presas na parte fixa do molde (onde o material é injetado), devendo-se estar relacionado com algum problema de ligação entre o bico de injeção e o molde. Salienta-se que a variação deste parâmetro foi realizada na moldação dos corpos de prova.

As condições de processamento utilizadas para a moldação dos discos encontram-se descritas na tabela 9 e o perfil de temperaturas utilizado na tabela 10. Após a estabilização do processo foram retirados vinte discos de cada material.

*Tabela 9 - Condições de processamento utilizadas para moldar os discos*

<b>Parâmetros de injeção</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>
<b>Vi</b>	40	mm/s
<b>Pi</b>	150	Bar
<b>2ª pressão</b>	40	Bar
<b>Tempo de 2ª pressão</b>	5	s
<b>Tempo de arrefecimento</b>	15	s
<b>Curso de dosagem</b>	30	mm
<b>Almofada</b>	7,3	mm
<b>Tm</b>	8	°C
<b>Tc</b>	25	s



*Tabela 10 - Perfil de temperaturas utilizado para moldar os discos*

<b>Perfil de temperaturas (°C)</b>	280	270	250	230	190	40
<b>Unidade de plasticização</b>	Bico de injeção	Cilindro				Tremonha

As condições de processamento utilizadas para a moldação corpos de prova encontram-se descritas na tabela 11 e o perfil de temperaturas utilizado na tabela 12. Após a estabilização do processo foram retirados quinze corpos de prova de cada condição em estudo.

*Tabela 11 - Condições de processamento utilizadas para moldar os corpos de prova*

<b>Parâmetros de injeção</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>
<b>Vi</b>	20	mm/s
<b>Pi</b>	358	Bar
<b>Volume de dosagem</b>	38	cm <sup>3</sup>
<b>Tempo de segunda pressão</b>	16	s
<b>2ª Pressão</b>	120	Bar
<b>Tempo de arrefecimento</b>	40	s
<b>Almofada</b>	4	cm <sup>3</sup>
<b>Temperatura do molde</b>	8 e 25	°C
<b>Tc</b>	58	s

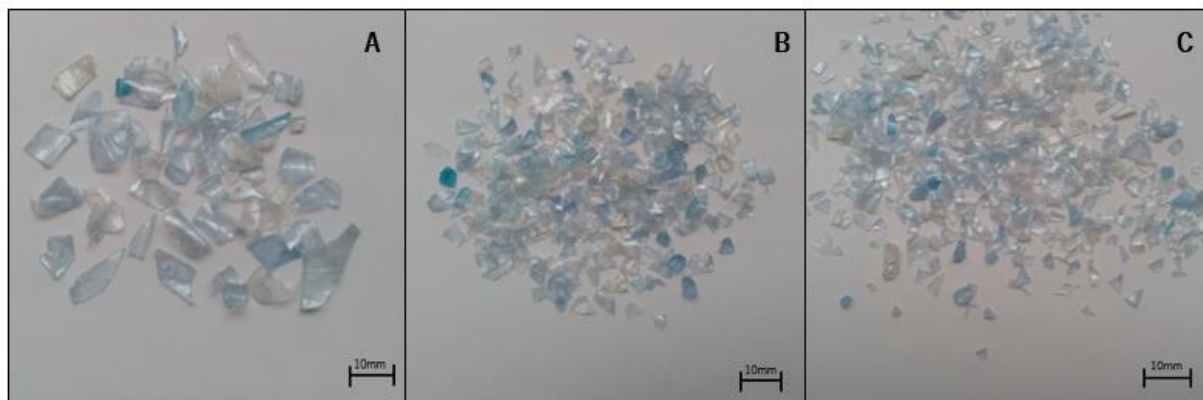
*Tabela 12 - Perfil de temperaturas utilizado para moldar os corpos de prova*

<b>Perfil de temperaturas (°C)</b>	280	275	270	260	40
<b>Unidade de plasticização</b>	Bico de injeção	Cilindro			Tremonha

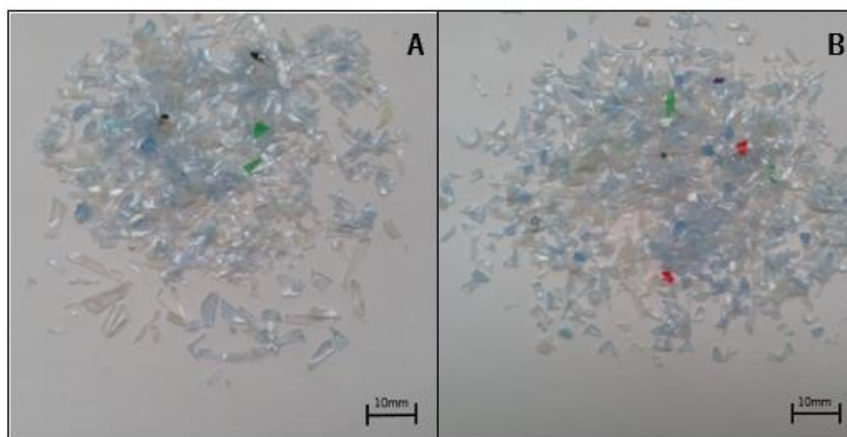
Durante a fase do processamento dos materiais reciclados foram encontrados alguns problemas, nomeadamente na fase de plasticização dos diferentes tipos de reciclados e na extração das moldações. Relativamente à fase de plasticização, e em especial os flocos de RPET 2000 e de RPET 2509, houve dificuldade em alimentar o cilindro para os materiais serem plasticizados. Este problema prende-se com a geometria dos flocos de RPET 2000 e 2509 e o facto do tamanho da entrada entre o cilindro e a tremonha ser reduzido para as dimensões destes. Para tal, os flocos de RPET 2000, foram primeiramente moidos num moinho Grindo, e depois peneirados com o objetivo de separar os flocos

por dimensões. Já o RPET 2509, só se procedeu a peneiração, para retirar alguns flocos que apresentavam dimensões maiores. Nas figuras 17 e 18, podemos observar os materiais após a moagem e a peneiração.

Outro problema na moldação dos materiais reciclados prendeu-se com o facto de na extração dos reciclados menos limpos (RPET 2609 e RPET 2509) algumas moldações ficavam presas e quebravam nos canais de alimentação, contudo com a utilização de desmoldante, este problema foi solucionado.



*Figura 17 - Flocos de RPET 2000, a figura A corresponde aos flocos vindos do processo de reciclagem mecânica, a B após a etapa de moagem, e a C após a etapa de peneiração*



*Figura 18 - Flocos de RPET 2509, a figura A corresponde aos flocos vindos do processo de reciclagem mecânica e a B após a etapa de peneiração*

## 4.4 Métodos de caracterização

### 4.4.1 Caraterização reológica por MFI

Para este ensaio foi utilizado um aparelho de medição de fluidez designado por Davenport, seguindo a norma ISO 1133:1977.

O ensaio decorreu a duas temperaturas diferentes, a 265°C e a 280°C. O peso utilizado para forçar a saída do fluido pela fieira foi de 2,16 Kg. Devido ao facto de os materiais reciclados possuírem pouca viscosidade, as amostras foram retiradas de 5 em 5 segundos, durante 60 segundos. Por fim, as amostras retiradas do ensaio foram pesadas, sendo calculado o índice de fluidez expresso em g/10 min.

### 4.4.2 Caraterização térmica por DSC

Para avaliar as propriedades térmicas dos materiais de PET reciclado, o efeito das condições de processamento e o aumento do nível de contaminação nas peças injetadas, foi utilizado o aparelho de DSC – PerkinElmer.

As condições em que foram realizados os ensaios encontram-se descritas na tabela 13.

*Tabela 13 - Condições do ensaio de DSC*

<b>Gama de temperatura do ensaio (°C)</b>	30 - 280
<b>Velocidade de varrimento (°C min<sup>-1</sup>)</b>	10
<b>Número de varrimentos por ensaio</b>	1
<b>Número de amostras por condição</b>	3
<b>Massa das amostras (mg)</b>	4-7
<b>Gás de purga utilizado</b>	Azoto

Os resultados obtidos permitiram recolher informações sobre a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão dos materiais. Através da entalpia de cristalização e da entalpia de fusão foi calculada o grau de cristalinidade através da equação 1, enunciada no capítulo 3.

### 4.4.3 Caracterização ótica

#### 4.4.3.1. Birrefringência

A utilização da caixa de luz neste estudo teve como intuito de verificar se dentro da mesma condição todos os discos apresentavam o mesmo estado de orientação, e analisar quais os possíveis efeitos que os diferentes tipos de reciclados possuem sobre a orientação molecular imposta na fase do processamento. Desta forma recorreu-se á caixa de luz, ilustrada na figura 19, com analisador e polarizador, sendo a amostra colocada no meio destes.

Para analisar a orientação molecular imposta pela fase de processamento foram posicionados todos os discos de cada condição em estudo entre polarizadores cruzados. Para tal foi encontrado o ângulo de extinção em cada disco e a partir dessa posição o disco foi posicionado a  $45^\circ$ , sendo essa a posição de máxima intensidade luminosa e interação entre a luz e a amostra polimérica.



*Figura 19 - Caixa de luz*

#### 4.4.3.2. Brilho

Para este ensaio foi utilizado um aparelho de medição de brilho designado por BYK Gardner micro TRI Glossmeter. Este ensaio é realizado segundo a norma ASTM D 523-85. Neste ensaio foram utilizados cinco discos de cada material em estudo, sendo que para cada disco foram realizadas três medições ao longo do mesmo, colocando sempre o medidor de brilho na mesma posição em todos os discos. Devido ao facto das amostras serem transparentes, logo não tem capacidade de refletir toda a luz que

incide sobre as mesmas, foi necessário utilizar uma folha preta por baixo desta para se proceder à medição do brilho. Para a medição do brilho foi utilizado o ângulo de 20°.

#### 4.4.3.3. Turbidez

Para a realização deste ensaio foi utilizado um aparelho de medição de turbidez designado por XL-211 HAZEGARD SYSTEM, sendo realizado segundo a norma ASTM D 1003-61. Neste ensaio foram utilizados cinco discos de cada material, sendo que para cada disco foram efetuadas três medições, colocando sempre todos os discos na mesma posição no porta-amostras. Para determinar a turbidez foi utilizada a equação 3, descrita no capítulo anterior.

#### 4.4.4 Caracterização mecânica

##### 4.4.4.1. Ensaio de tração

Para avaliar as propriedades mecânicas das moldações com a forma de disco foram utilizadas as máquinas de ensaios universais Zwick/Roell Z005 e a Instron 4505 com o auxílio de um extensómetro. Na máquina Zwick/Roell Z005 foi utilizada uma velocidade de ensaio de 20 mm/min e a distância entre amarras foi de 25 mm. Neste ensaio foram retirados os valores referentes à tensão e deformação de cedência e a tensão e deformação de rotura. Na Instron 4505, com o auxílio de um extensómetro, utilizado para determinar o módulo de elasticidade, foi utilizada uma velocidade de ensaio de 2 mm/min e uma distância entre amarras de 25 mm. Neste ensaio foram utilizados cinco corpos de prova por condição.

Para avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova, foi utilizada a máquina de ensaios universais Zwick/Roell Z005 utilizando para tal uma velocidade de ensaio de 50 mm/min e uma distância entre amarras de 110 mm. Neste ensaio foram utilizados no mínimo oito corpos de prova por condição em estudo.

##### a. Preparação de corpos de prova para os ensaios de tração

Para se proceder ao corte dos discos com a finalidade de produzir corpos de prova a utilizar em ensaios de tração, recorreu-se a um cortante e a uma prensa Geo Moore & Son.

De cada disco injetado foram retirados três corpos de prova, estes foram cortados do disco como mostra o esquema da figura 20 A). Na figura 20 B), ilustram-se as dimensões gerais dos corpos de prova. De modo a ser possível retirar corpos de prova dos discos, foi aquecida previamente a prensa até a temperatura de 40°C, visto que à temperatura ambiente os discos partiam.

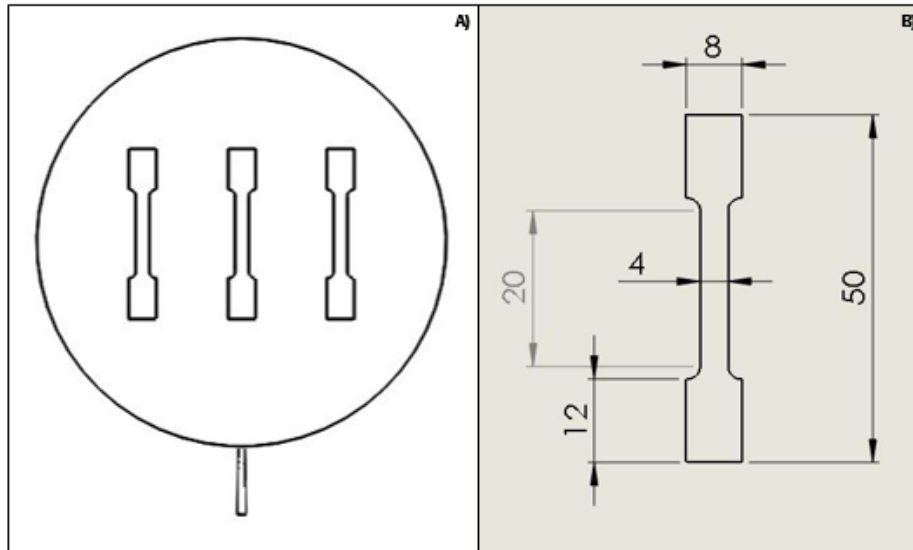


Figura 20 – Na figura, do lado esquerdo encontra-se o esquema de corte dos provetes no discos e no lado direito, as dimensões gerais do corpo de prova

#### 4.4.3.2. Ensaio de flexão em quatro pontos

Para o ensaio de flexão foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos universais *Instron 4505*. Para o cálculo da rigidez à flexão foi utilizado o mesmo método usado por Nunes *et al.* [62], descrito anteriormente no capítulo 3. Neste ensaio foram testados cinco discos de cada condição. Este decorreu com uma carga máxima de 1 kN aplicada no centro do disco, a uma velocidade de 5 mm/min. Para determinar a resistência à flexão foi utilizada a equação 11, referida no capítulo 3.

#### 4.4.3.3. Resistência ao impacto

Para o ensaio de resistência ao impacto foi utilizado o pêndulo de impacto Ceast 6545/000. Antes dos materiais serem testados foi realizado um entalhe em cada corpo de prova segundo a norma ASTM D 256-04. Para cada condição em estudo foram ensaiados no mínimo 8 corpos de prova.

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS





## 5.1 Parte 1: Efeito do nível de contaminação na moldação dos discos

Nesta primeira parte será estudado o efeito do nível de contaminação dos diferentes tipos de reciclado nas moldações obtidas pelo processo de moldação por injeção. Pretende-se desta forma analisar os principais efeitos da diminuição de limpeza nos flocos e comparar as propriedades físicas, morfológicas e mecânicas obtidas pelo material virgem e pelos materiais reciclados

### 5.1.1 Caracterização reológica por MFI

Na figura 21 são apresentados os resultados de índice de fluidez dos vários materiais. Verifica-se que o índice de fluidez aumenta à medida que os materiais se tornam mais contaminados. Este ensaio foi realizado com duas temperaturas distintas, a 265°C que corresponde aproximadamente ao ponto de fusão dos materiais em estudo e a 280°C que corresponde à temperatura utilizada para processar estes materiais. Em anexo, encontram-se os resultados obtidos com os respetivos desvios-padrões para as diferentes condições em estudo.

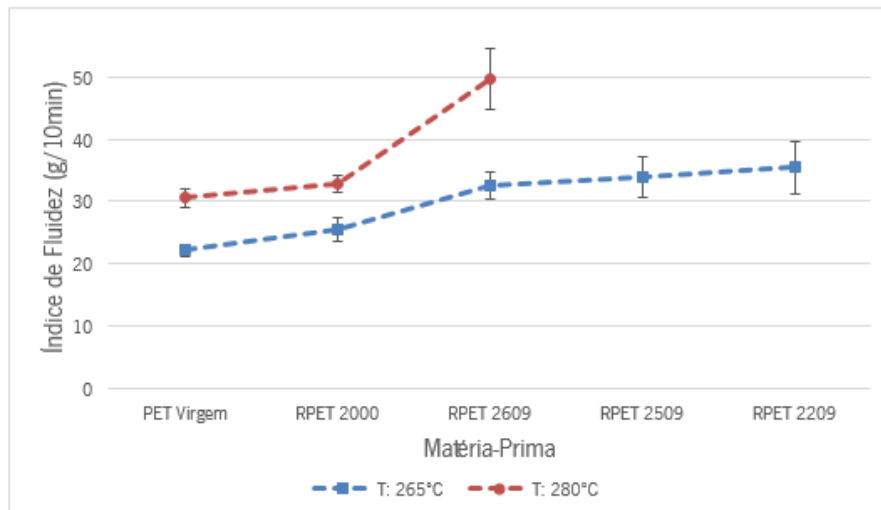


Figura 21 - Índice de fluidez dos vários materiais em estudo

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 [7].

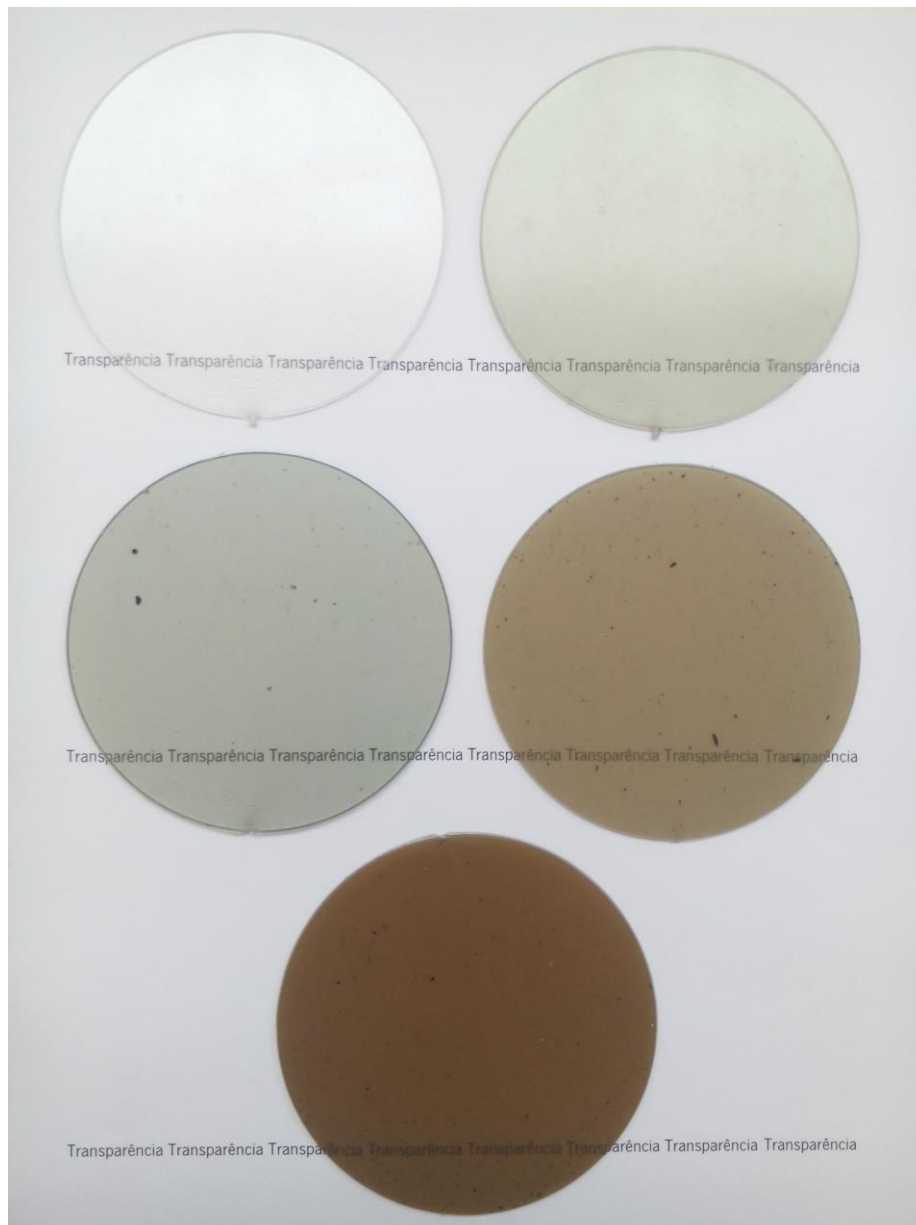
Um estudo realizado por Tapia-Picazo *et al.* [64], onde compara o índice de fluidez de PET virgem com um material reciclado, evidencia a diminuição da viscosidade no material reciclado, obtendo para o material virgem um índice de fluidez de 13,21 g/10min e para o material reciclado de 21,34 g/10min. Durante a realização do ensaio foi possível constatar que os materiais reciclados, principalmente o RPET 2509 e o RPET 2209, não possuem um fluxo homogéneo, resultando no aumento do desvio-padrão do índice de fluidez destes dois reciclados.

O aumento da temperatura traduziu-se num aumento do índice de fluidez, este aumento já seria esperado visto que o aumento de temperatura facilita o escorregamento entre as cadeias do polímero, fazendo com que a viscosidade baixe. Devido ao facto de os materiais reciclados possuírem uma viscosidade muito baixa e não possuírem um fluxo homogéneo foi impossível realizar o ensaio com a temperatura de 280°C para o RPET 2509 e o RPET 2209.

### 5.1.2 Caraterização física das peças

Na figura 22 apresentam-se a fotografia dos discos injetados lateralmente, com espessura de 1,7 mm, processados com uma  $T_m$  de 8°C.

Na imagem abaixo encontram-se as moldações padrão de cada material em análise. Em cima, do lado esquerdo encontra-se a moldação padrão do PET virgem e do lado direito a moldação padrão do RPET 2000, no meio, do lado esquerdo encontra-se a peça padrão do RPET 2609 e do lado direito a peça padrão do RPET 2509, por fim, em baixo temos a peça padrão do RPET 2209. Como é perceptível pela descrição anterior, o nível de contaminação nas peças aumenta da esquerda para a direita e de cima para baixo, ou seja desde o PET virgem até chegar ao RPET 2209.



*Figura 22 - Moldações obtidas pelo processo de injeção para a  $T_m: 8^\circ\text{C}$*

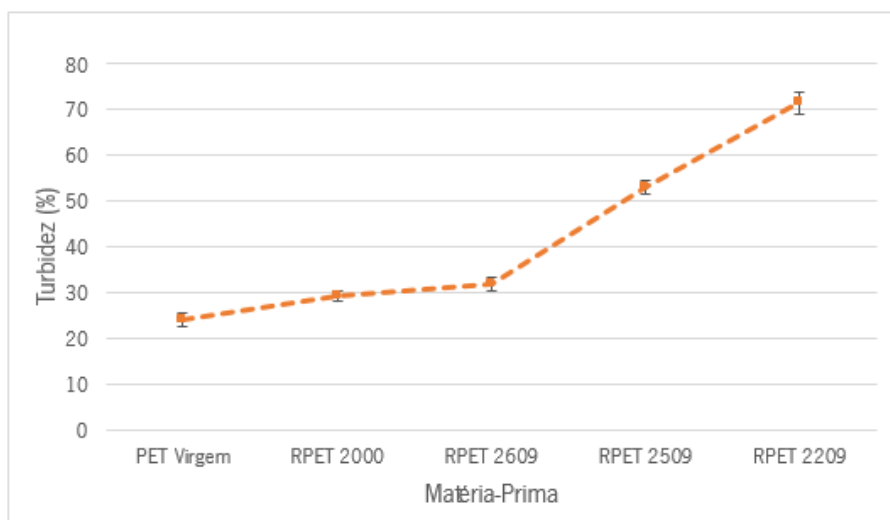
Verifica-se que o aumento do nível de contaminação conduziu a alteração do aspeto das moldações, apresentando-se cada vez mais escuras e com pontos negros resultantes da degradação do PVC, do PE e de outros contaminantes e com perda da transparência das moldações [28][29].

Verifica-se ainda que o aumento das impurezas na matéria-prima conduziu à alteração do aspeto das moldações. À medida que aumento o nível de impurezas nos flocos, as moldações apresentam cada vez mais uma tonalidade escura. Como é possível verificar na figura anterior, as moldações provenientes dos flocos de RPET 2000 apresentam um aspeto transparente, enquanto as moldações

provenientes dos flocos de RPET 2209, material cujo nível de contaminação é superior aos outros materiais em estudo, apresentam um aspeto translucido.

Na figura 23 apresentam-se os resultados da turbidez das moldações em função das matérias-primas utilizadas. Em anexo, encontram-se os resultados obtidos com os respetivos desvios-padrões para os cinco materiais em estudo.

Nesta caso verifica-se que a turbidez das peças aumenta ligeiramente para o RPET 2000 e 2609 para os materiais mais limpos, aumentando significativamente para os materiais com maior nível de contaminação, o RPET 2509 e 2209.



*Figura 23 - Resultados da turbidez para os materiais em estudo*

Como é possível constatar através dos resultados obtidos, a turbidez aumenta com o aumento do nível de contaminação nas peças moldadas, podendo ser explicado não só pelo aumento das partículas contaminantes responsáveis pela difusão de luz, mas também pelo facto de as peças ficarem mais escuras pelo seu todo. O aumento destas partículas nas peças esta diretamente ligado ao nível de contaminação, ou seja, quanto maior for o nível de contaminação maior será o numero de partículas que causam o aumento da turbidez. Este fator é perceptível a olho nu, encontrando-se bem patente nos resultados obtidos para os materiais reciclados menos limpos, o RPET 2509 e o RPET 2209, pois apresentam valores de turbidez muito superiores quando comparados com os materiais reciclados com o nível de limpeza superior.

Na figura 24, apresentam-se os resultados do brilho das moldações em estudo. Para medir o brilho foi utilizado, e como referido anteriormente, a geometria de 20°. Em anexo, encontram-se os resultados obtidos com os respetivos desvios-padrões para os cinco materiais em estudo.

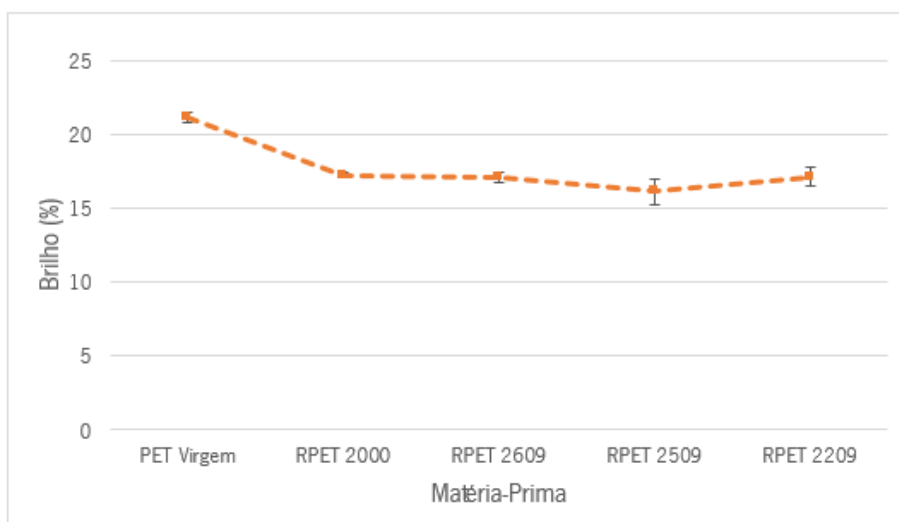


Figura 24 - Resultados do brilho para os materiais em estudo com a geometria de 20°

Os resultados indicam que existe uma diminuição do brilho dos materiais reciclados quando comparados com o material virgem, contudo apesar de existir essa diminuição esta é pouco significativa. É possível verificar também, que o aumento do nível de contaminação no PET reciclado, não possui qualquer efeito nesta propriedade ótica.

Note-se que devido ao facto das peças moldadas apresentarem riscos em toda a sua superfície, estes podem influenciar os resultados obtidos, contudo como todas as peças moldadas apresentam riscos independentemente da condição ou do tipo de material o resultado é válido. Os riscos são oriundos da superfície do molde.

### 5.1.3 Caraterização térmica

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC referentes aos diferentes materiais estão descritos na tabela 14 e na figura 25. A figura 25 apresenta curvas típicas para o PET amorfo, apresentando um T<sub>g</sub> entre os 67 e 72°C para os vários materiais, um pico de cristalização a frio que ocorre entre os 125 e os 128°C para todos os materiais, com a exceção do material RPET 2209 que ocorre mais cedo a 117°C indicando que o material possa estar mais orientado ou tem maior propensão a cristalização devido possivelmente aos contaminantes presentes [39].

Tabela 14 - Resultados obtidos após análise das curvas de DSC

Matéria-Prima	Tg (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Cristalinidade (%)
PET Virgem	69,34 ± 0,60	128,32 ± 0,74	31,66 ± 0,74	254,81± 0,58	42,40 ± 0,55	8,95 ± 0,57
PET 2000	72,50 ± 1,99	127,91 ± 0,74	30,43 ± 0,38	251,81± 1,60	39,55 ± 0,47	7,60 ± 0,41
PET 2609	72,38 ± 0,32	127,36 ± 0,35	33,38 ± 1,41	249,79 ± 0,45	40,42 ± 0,26	5,87 ± 1,18
PET 2509	68,42 ± 2,41	125,81 ± 0,23	31,00 ± 0,80	250,54 ± 0,64	43,44 ± 0,19	10,37 ± 2,50
PET 2209	67,98 ± 1,16	117,33 ± 1,28	31,35 ± 2,83	255,20 ± 2,41	44,52 ± 0,21	10,98 ± 0,83

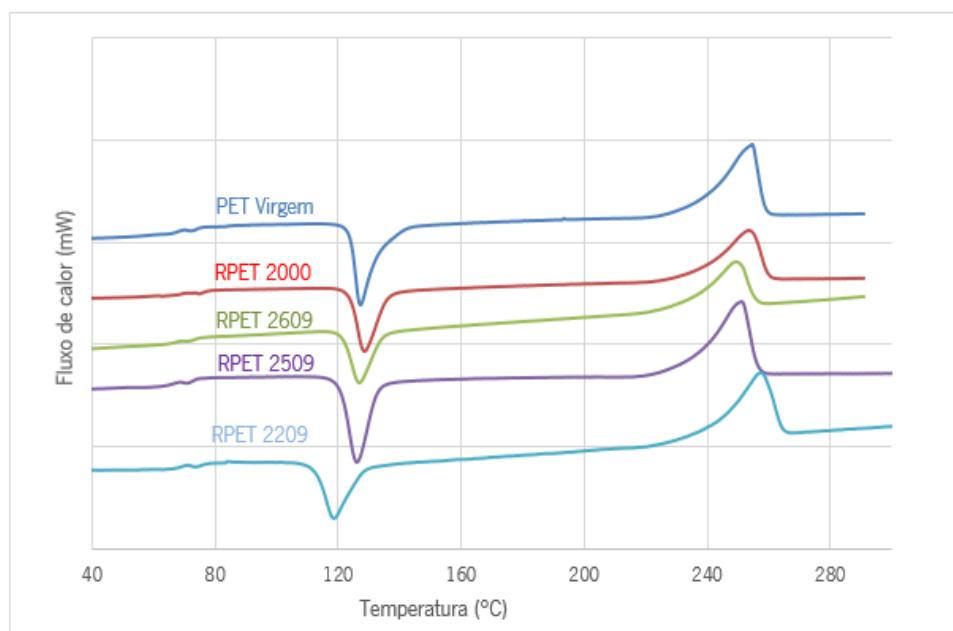


Figura 25 - Curvas de DSC para os materiais em estudo

Conclui-se que o aumento do nível de contaminação nas peças moldadas não afeta quer a temperatura de transição vítrea quer a temperatura de fusão dos materiais em estudo, sendo que os materiais reciclados apresentam praticamente os mesmos valores que o material virgem.

Estes resultados estão de acordo com os resultados descritos por Torres *et al.* [39].

Relativamente à temperatura de cristalização, existe uma ligeira diminuição com o aumento da concentração de impurezas nos flocos, sendo que para os reciclados mais limpos essa diminuição é pouco significativa. No entanto, para o RPET 2209 existe uma diminuição considerável nesta propriedades, podendo estar relacionado não só com a quantidade de impurezas ser maior neste reciclado mas também por poder apresentar um peso molecular mais baixo quando comparado com os outros materiais em estudo.

Os resultados documentados por Torres *et al.* [39] evidenciam que a cristalização é facilitada com o aumento das impurezas entres os flocos de PET, referindo que o aumento da percentagem de cristalização é derivada à diminuição do peso molecular depois de processar os materiais reciclados. No mesmo estudo é possível constatar que existe uma diminuição da temperatura de cristalização com o aumento de impurezas.

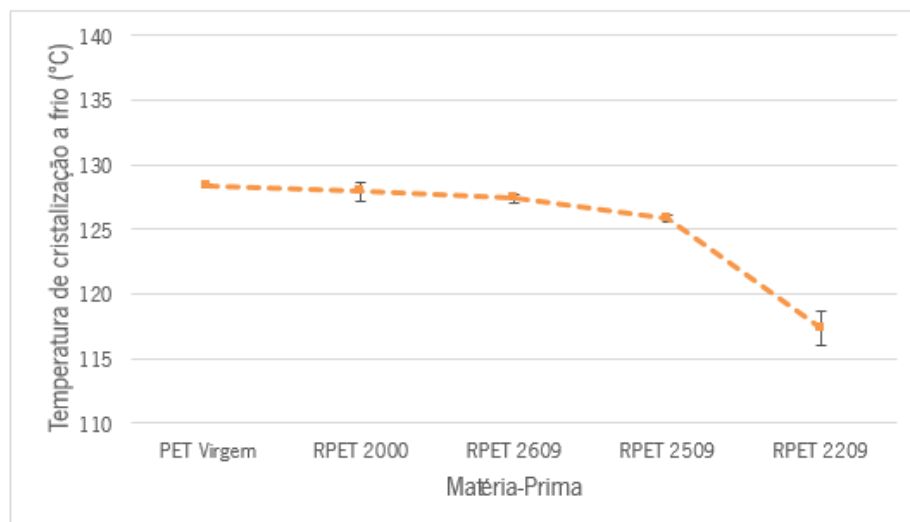


Figura 26 - Resultados da temperatura de cristalização a frio para os materiais em estudo

A percentagem de cristalinidade aumenta nos dois materiais reciclados com maior nível de impurezas, como é possível verificar através da figura 27. Este aumento pode estar relacionado com o facto de as impurezas funcionarem como agentes nucleantes, promovendo o desenvolvimento de zonas cristalinas nas moldações. Contudo, este aumento é pouco significativo visto que os valores de cristalinidade variam apenas 2%, sendo que para o material virgem o grau de cristalinidade é de apenas 8% e para os dois materiais reciclados mais impuros é cerca de 10%.

Contudo, e como a  $T_m$  é reduzida impedindo a cristalização do material devido ao arrefecimento rápido da peça, sendo que no presente caso a percentagem de cristalinidade é de apenas 10% indicando que o material está praticamente no estado amorfo.

Os resultados descritos por Torres *et al.* [39] 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.

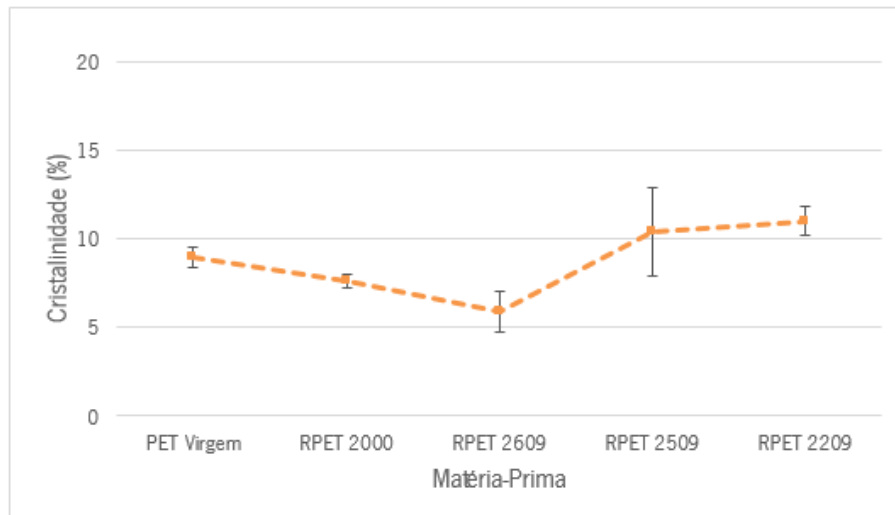
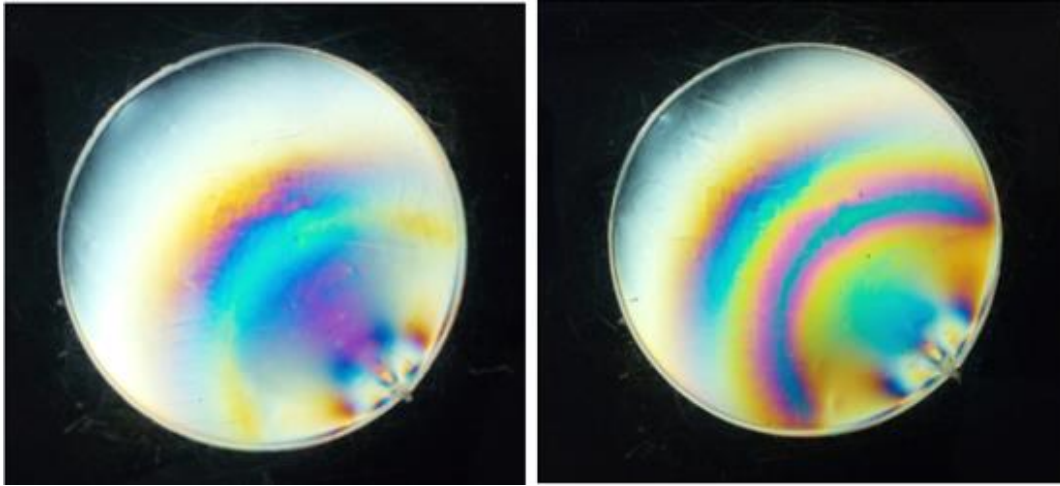


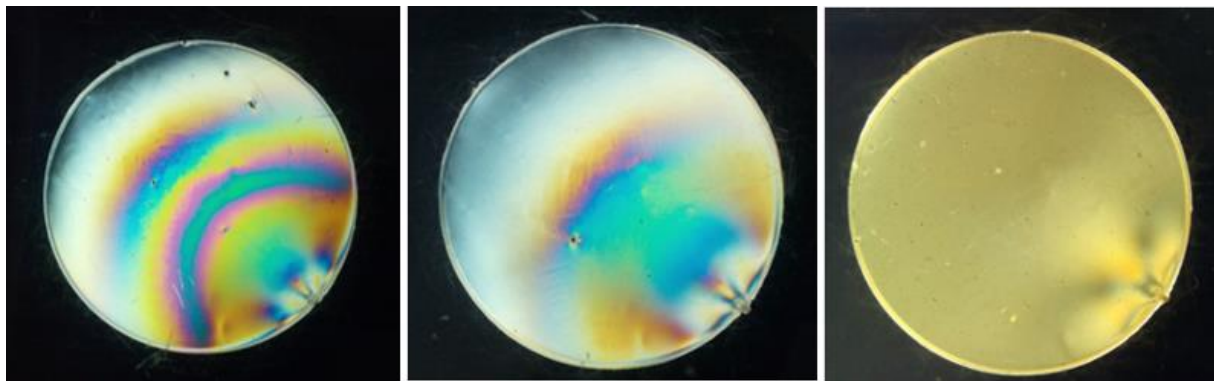
Figura 27 - Resultados do grau de cristalinidade para os materiais em estudo

Nas figuras 28 e 29 apresentam-se imagens dos discos entre polarizadores cruzados, onde se pode averiguar sobre o estado de orientação do disco, após injeção. Verifica-se que as peças com maior orientação são obtidas pelo RPET 2000 e 2609, seguindo do PET virgem.





*Figura 28 - Resultados do grau de cristalinidade para os materiais em estudo*



*Figura 29 - Orientação molecular das moldações obtidas, do lado esquerdo – RPET 2609, no centro – RPET 2509 e do lado direito - RPET 2209*

O aumento das impurezas nas moldações conduziu a uma menor nível de orientação molecular nestas, fazendo com o RPET 2209, o material mais contaminado, apresente um nível de orientação molecular praticamente nula.

A comparação destes resultados, com os resultados da figura 26, indicam que a diminuição da temperatura de cristalização no RPET não se deve ao aumento de orientação molecular, já que é praticamente ausente nesta peça, como se vê na figura 29, mas sim à presença de contaminantes que favorecem a cristalização. De todo modo, como referido anteriormente a  $T_m$  baixa conduz a que o PET seja arrefecido muito rapidamente e por isso se mantenha com uma percentagem baixa de cristalinidade [7].

#### 5.1.4 Caracterização mecânica das peças

Na figura 30, estão representadas as curvas de tensão-deformação dos vários materiais de PET e RPET. Todos os materiais apresentam um comportamento dúctil, com o aparecimento do pescoço muito pronunciado que se verifica através de uma cedência do material abrupta. Após a deformação de cedência por volta das 12-15 %, há o alongamento do corpo de prova até a deformação de 200 % a qual se inicia o “enrijecimento” do material devido à cristalização por deformação do mesmo [65]. A partir dos 200% de deformação, existem vários picos até à rotura do provete. Os picos são provocados pelo deslizamento dos corpos de prova nas amarras.

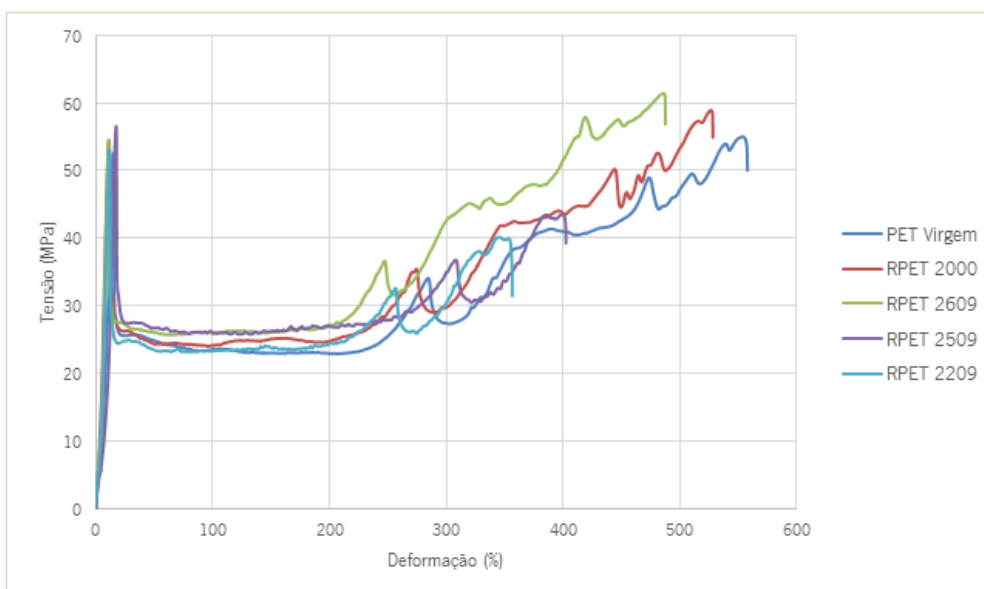


Figura 30 - Curvas de tensão vs deformação para os materiais em estudo à temperatura ambiente

As propriedades mecânicas obtidas podem ser resumidas na Tabela 15. Salienta-se que para o cálculo do módulo de elasticidade foi utilizado uma velocidade de 2 mm/min com o auxílio de um extensómetro, para as restantes propriedades, a tensão e deformação de cedência e a tensão e deformação de rotura, foram ensaiados novos corpos de prova a uma velocidade de 20 mm/min.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas de PET e RPET

Matéria-Prima	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
PET Virgem	2,27 ± 0,09	51,48 ± 0,77	14,72 ± 1,23	54,37 ± 0,67	530,46 ± 17,03
RPET 2000	2,31 ± 0,04	54,70 ± 0,48	13,95 ± 2,25	59,86 ± 0,95	517,31 ± 9,45
RPET 2609	2,35 ± 0,07	54,38 ± 2,28	12,46 ± 1,32	53,34 ± 3,06	442,44 ± 29,27
RPET 2509	2,37 ± 0,13	57,20 ± 1,13	15,13 ± 2,02	46,14 ± 2,66	425,54 ± 22,91
RPET 2209	2,48 ± 0,25	55,32 ± 1,27	12,01 ± 1,61	41,26 ± 1,77	346,63 ± 16,92

Relativamente ao módulo de elasticidade descritos na tabela 15 e na figura 31, evidenciam que não existe uma variação muito significativa nesta propriedade. Para os materiais em análise, o módulo de elasticidade varia entre 2,27 a 2,48 GPa. Os resultados obtidos encontram-se entre os valores típicos encontrados em literatura [7][9].

Apesar de as variações serem pouco significativas, existe um ligeiro aumento do módulo de elasticidade à medida que aumenta as impurezas no material reciclado.

De acordo com os resultados obtidos por Torres *et al.* [39], o aumento das impurezas não possui efeitos significativos nesta propriedade mecânica, no seu estudo o PET virgem apresenta um módulo de elasticidade de cerca de 2,1 GPa, e os materiais reciclados variam entre 1,9 GPa a 2,1 GPa.

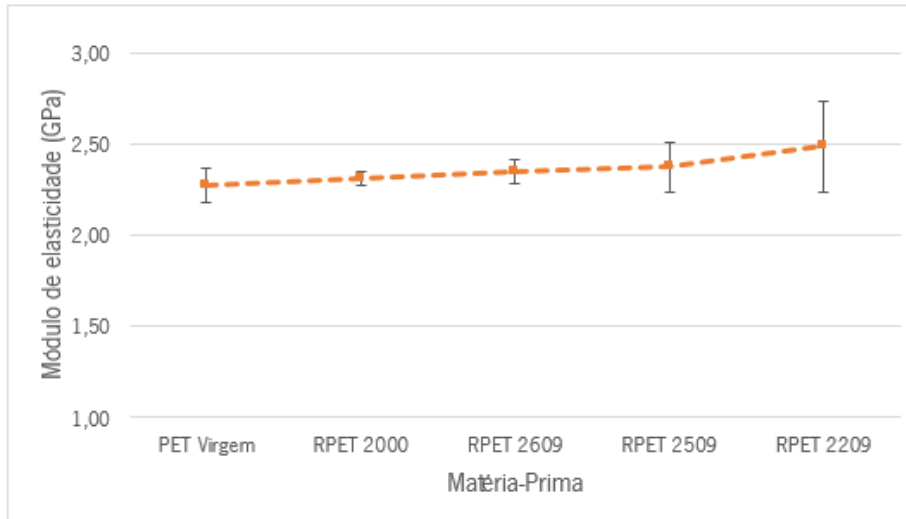


Figura 31 - Resultados do módulo de elasticidade para os materiais em estudo

Em relação a tensão de cedência através da figura 32, é possível constatar que os materiais reciclados apresentam tensões de cedência superiores ao material virgem, contudo e à semelhança da propriedade discutida anteriormente, as variações são pouco significativas. Para os materiais em estudo, os valores da tensão de cedência variam entre 51,06 a 57,20 MPa.

Os resultados dos materiais reciclados em estudo são semelhantes aos resultados descritos no estudo realizado por Pawlak *et al.* [40], cuja tensão de cedência do PET reciclado varia entre 52 a 56 MPa.

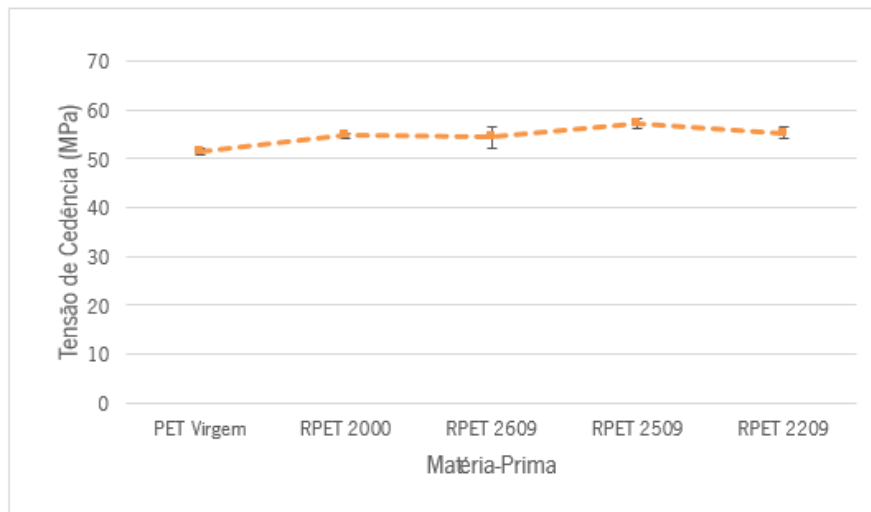


Figura 32 - Resultados da tensão de cedência para os materiais em estudo

Os resultados relativos à deformação à rotura, evidenciam que o aumento do nível de contaminação traduz-se na deterioração das propriedades ao alongamento do material. Como é possível verificar na figura 33, à medida que aumenta o nível de contaminação nos flocos diminui a deformação à rotura,

fazendo com que as moldações apresentem um comportamento menos dúctil. Esta diminuição já seria esperada visto que a presença dos diversos contaminantes enunciados no capítulo 2 deterioram as propriedades mecânicas, especialmente a deformação à rotura, das moldações.

Os estudos realizados por Torres *et al.* [39] e por Pawlak *et al.* [40] evidenciam a deterioração desta propriedade nos materiais reciclados. Em ambos os estudos e dependendo do tipo de material reciclado, a deformação à rotura apresenta uma variação entre 3 a 75 %. Contudo no estudo realizado por Pawlak *et al.* [40], refere que algumas amostras do material reciclado menos contaminado apresentavam uma deformação à rotura no intervalo de 230 % a 500 %.

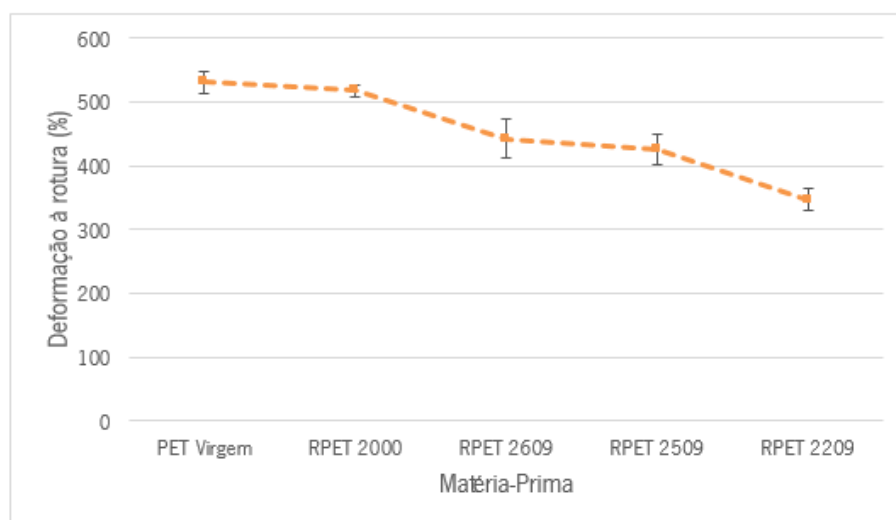


Figura 33 - Resultados obtidos para a deformação à rotura dos materiais em estudo

Relativamente ao comportamento à flexão destes materiais, verifica-se que todos eles se comportam de forma semelhante, como se vê na tabela 16 e na figura 34.

Tabela 16 - Resultados obtidos para a rigidez à flexão

Matéria-Prima	Rigidez à flexão (GPa)
PET Virgem	2,13 ± 0,06
RPET 2000	2,15 ± 0,05
RPET 2609	2,14 ± 0,03
RPET 2509	2,20 ± 0,06
RPET 2209	2,22 ± 0,07

Através dos resultados obtidos é possível concluir que não existe variação das propriedades à flexão dos materiais reciclados, sendo que nenhuma das moldações quebraram até ao deslocamento máximo do ensaio, 10 mm. Os resultados apresentam variações na ordem dos 0,09 GPa entre o material virgem e o reciclado com maior nível de contaminação.

Apesar dos materiais em estudo apresentarem uma variação pouco significativa, é possível verificar que a rigidez aumenta com o aumento do nível da contaminação nas moldações injetadas, sendo o aumento mais visível nos materiais reciclados, o RPET 2509 e o RPET 2209.

Em literatura não foi encontrado qualquer estudo sobre o comportamento à flexão dos materiais reciclados.

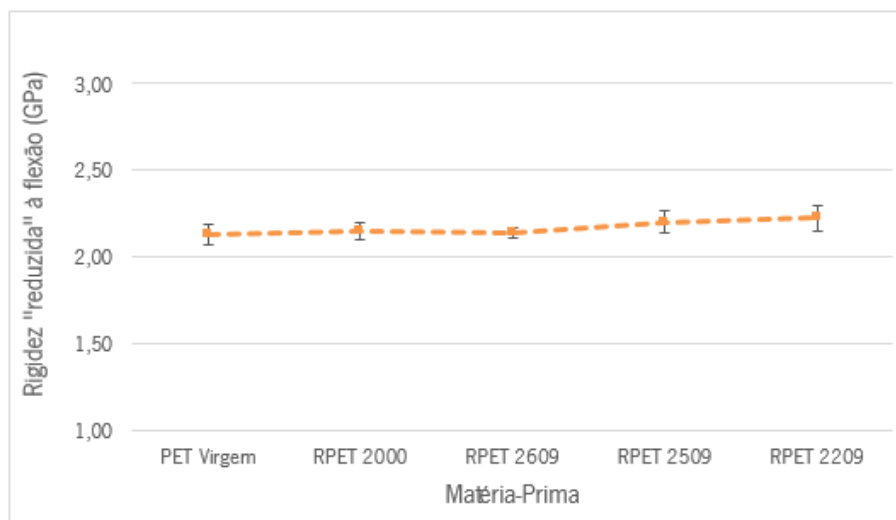


Figura 34 - Rigidez "reduzida" à flexão para os materiais em estudo

## 5.2 Parte 2 : Efeito da temperatura do molde nas propriedades das peças em PET e RPET

Nesta segunda parte do trabalho será estudado o efeito da temperatura do molde nas moldações obtidas pelo processo de moldação por injeção. Pretende-se desta forma analisar os principais efeitos da variação/aumento da temperatura do molde e comparar as propriedades mecânicas obtidas pelos materiais em estudo. Salienta-se que será utilizado uma geometria diferente, da que foi utilizada na primeira parte, fazendo variar a temperatura do molde de 8°C para 25°C. Devido ao facto de as

moldações provenientes do material reciclado, RPET 2209, quebrarem quando eram extraídas do molde, optou-se por excluir este tipo de reciclado.

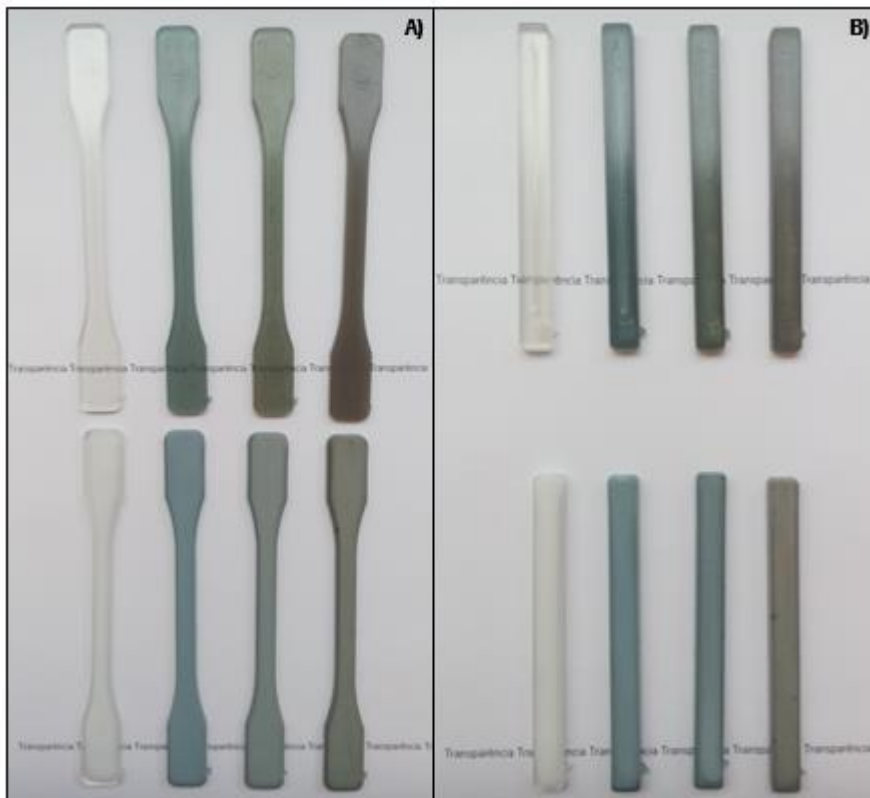
Na figura 35 A), ilustra-se o aspeto físico dos corpos de prova para os ensaios de tração, com a variação na temperatura do molde. Em cima, temos os corpos de prova obtidos com a temperatura do molde mais baixa, 8°C, do lado esquerdo na imagem para a direita, estão representados, o PET virgem, o RPET 2000, o RPET 2609 e o RPET 2509, respetivamente. Em baixo encontram-se os corpos de prova obtidos com a temperatura do molde mais alta, 25°C, sendo a disposição dos corpos de prova iguais à referida anteriormente.

Na figura 35 B), encontram-se os corpos de prova para ensaios de impacto, com a variação da temperatura do molde. Em cima, encontram-se os corpos de prova produzidos com a temperatura do molde mais baixa, 8°C, do lado esquerdo na imagem para a direita, estão representados, o PET virgem, o RPET 2000, o RPET 2609 e o RPET 2509, respetivamente. Em baixo encontram-se os corpos de prova moldados com a temperatura do molde mais alta, 25°C, sendo a disposição dos corpos de prova igual à referida anteriormente.

Verifica-se que o PET processado a 8°C é completamente transparente e incolor. O aumento da temperatura do molde para 25°C conduziu a que os corpos de prova para ensaios de tração apresentassem um aspeto de bi-material, ou seja, junto às paredes do molde como o arrefecimento se dá mais rapidamente, o material apresenta-se transparente, estando num estado amorfo e no interior das moldações como o arrefecimento se dá mais lentamente, as moldações apresentam-se esbranquiçadas, indicando que estão num estado semicristalino.

O aumento das impurezas nos materiais reciclados traduz-se na mudança de aspecto das moldações, fazendo com que os materiais reciclados apresentem uma tonalidade mais escura quando comparados com o material virgem, verifica-se que para as moldações de RPET 2509 existe perda de transparência.

Na Figura 35 B), verifica-se que os corpos de prova obtidos para o ensaio de impacto para a temperatura do molde mais baixa, cristalizam ao longo do centro, a principal razão para que tal aconteça prende-se com o aumento da espessura da moldação de cerca de 2mm em relação ao corpo de prova de tração, fazendo com que o arrefecimento seja mais lento, favorecendo desta forma, a formação de zonas cristalinas no núcleo da peça. O aumento da temperatura do molde, fez com que as moldações apresentassem um aspeto igual ao evidenciado pelos corpos de prova para ensaios de tração, moldados com a temperatura do molde mais alta.



*Figura 35 – Corpos de prova obtidos pelo processo de moldação por injeção, na figura A) estão os corpos de prova para ensaios de tração, e na figura B) os corpos de prova para ensaios de impacto*

### 5.2.1 Caracterização mecânica

Nas figuras 36 e 37, é ilustrada a curva de tensão-deformação dos corpos de prova processados à temperatura do molde de 8°C e 25°C, respetivamente.

Através da figura 36 podemos observar que tanto o PET virgem como o RPET 2000 apresentam um comportamento dúctil, na ordem dos 200% de deformação, enquanto os restantes materiais apresentam um comportamento frágil. Na figura 37 verifica-se que com a excepção do PET virgem, todos os materiais apresentam um comportamento frágil.

Como é perceptível através da análise das figuras, o aumento da temperatura do molde conduziu a que as moldações, especialmente o PET virgem e RPET 2000, exibissem uma maior fragilidade.



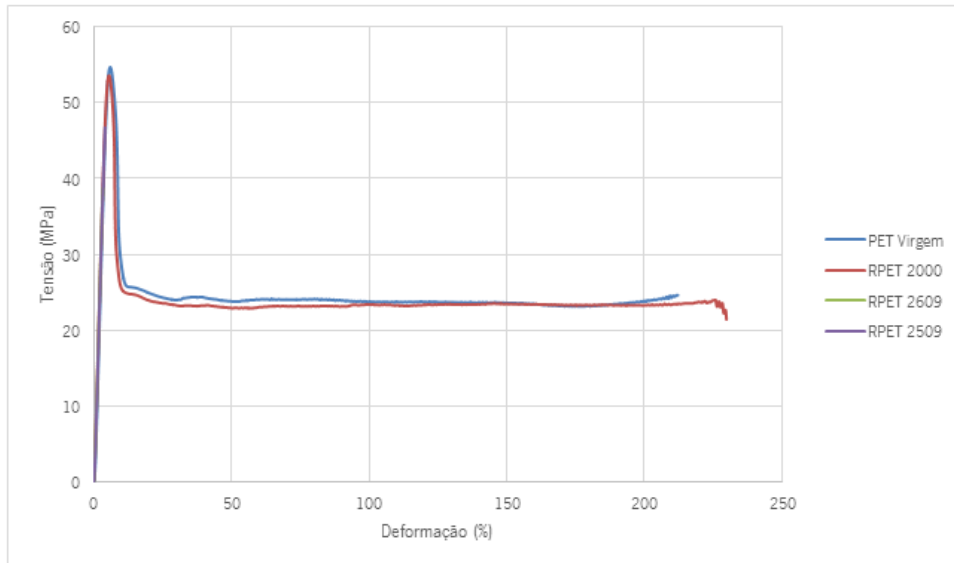


Figura 36 - Gráfico de tensão – deformação dos corpos de prova processados com a  $T_m$ : 8°C

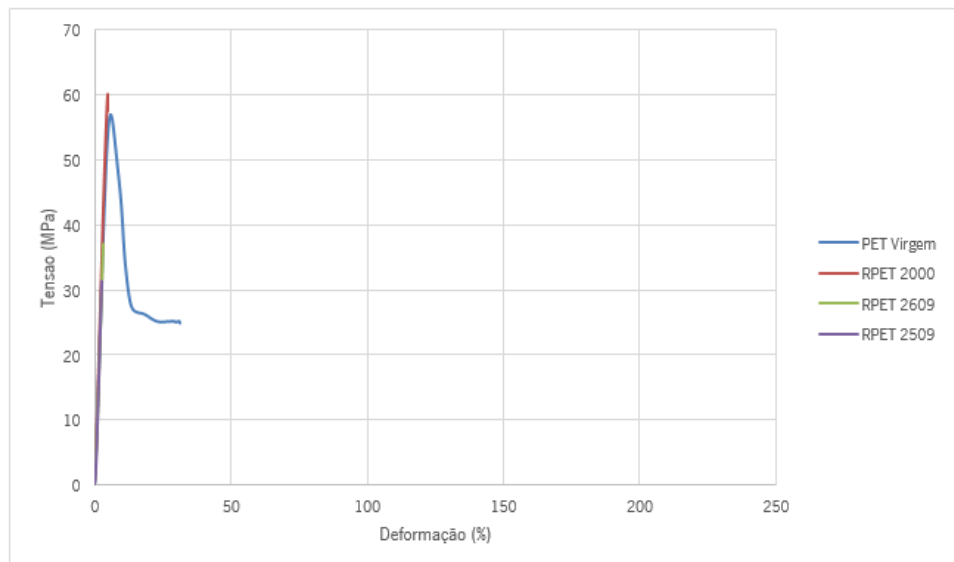


Figura 37 - Gráfico de tensão – deformação dos corpos de prova processados com a  $T_m$ : 25°C

Nas figuras 38 e 39, podemos observar com maior detalhe as curvas de tensão-deformação para as duas condições em estudo.

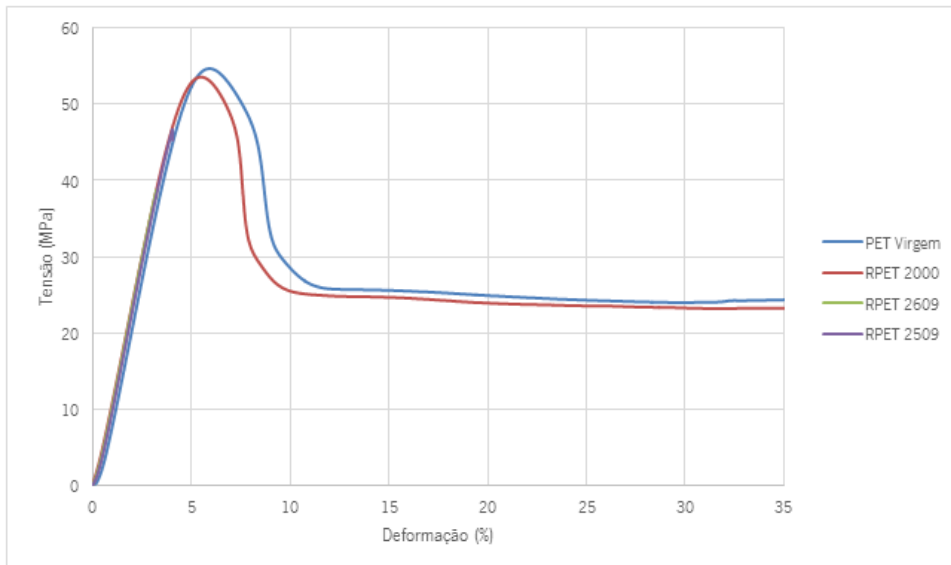


Figura 38 - Figura detalhada das curvas tensão-deformação dos materiais para a temperatura do molde a 8°C

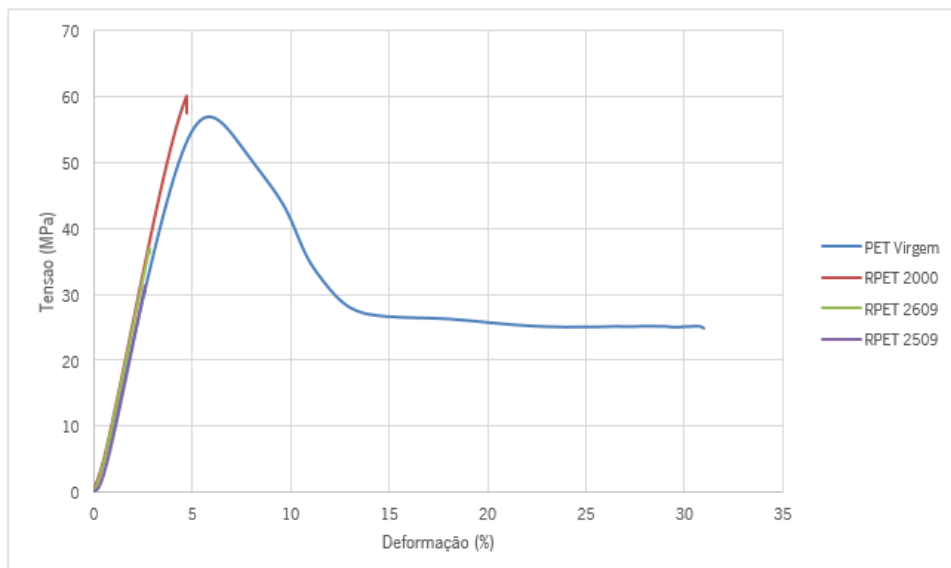


Figura 39 - Figura detalhada das curvas tensão-deformação dos materiais para a temperatura do molde a 25°C

Após a análise das curvas de tensão-deformação para as duas condições em estudo foram retirados dos gráficos os valores referentes ao módulo de elasticidade, a tensão e deformação de cedência e ainda a tensão e deformação de rotura. Os resultados encontram-se descritos na tabela 17 e na tabela 18.

Tabela 17 - Resultados obtidos para a condição de  $T_m$ : 8°C

Matéria-Prima	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
PET Virgem	1,17 ± 0,05	54,39 ± 0,63	5,7 ± 0,12	24,48 ± 0,39	200,00 ± 7,58
RPET 2000	1,21 ± 0,02	54,20 ± 0,52	5,51 ± 0,08	23,51 ± 0,41	203,65 ± 17,15
RPET 2609	1,22 ± 0,01	Não possui	Não possui	39,61 ± 2,42	3,29 ± 0,18
RPET 2509	1,21 ± 0,005	Não possui	Não possui	44,38 ± 4,48	3,76 ± 0,45

Tabela 18 - Resultados obtidos para a condição de  $T_m$ : 25°C

Matéria-Prima	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
PET Virgem	1,16 ± 0,07	56,62 ± 1,84	5,73 ± 0,44	25,18 ± 2,10	21,77 ± 7,04
RPET 2000	1,29 ± 0,04	Não possui	Não possui	51,25 ± 10,18	4,06 ± 0,88
RPET 2609	1,31 ± 0,03	Não possui	Não possui	34,30 ± 6,69	2,67 ± 0,50
RPET 2509	1,28 ± 0,03	Não possui	Não possui	30,42 ± 3,46	2,42 ± 0,27

Verifica-se através dos resultados obtidos que com a temperatura do molde mais baixa, ou seja a 8°C, o RPET 2000 apresentou um comportamento igual ao material virgem, registrando valores praticamente iguais aos evidenciados pelo material virgem. No entanto, os materiais reciclados menos limpos, exibiram uma menor resistência ao estiramento, obtendo uma deformação à rotura de apenas 3%.

O aumento da temperatura do molde deteriorou significativamente as propriedades mecânicas não só dos materiais reciclados mas também do material virgem. No caso do material virgem, a deformação a rotura baixou de 200% para cerca de 20%, no caso dos materiais reciclados, a temperatura o molde mais alta, fez com que todos os materiais reciclados exibissem um comportamento frágil. O aumento deste parâmetro, foi perceptível mesmo na parte de processamento visto que os materiais reciclados mais contaminados quebravam quando ocorria a extração da moldação.

A principal razão pela deterioração das propriedades mecânicas com o aumento da temperatura do molde, especialmente na deformabilidade do corpo de prova, é o aumento da cristalinidade das peças moldadas, que se verifica pelo esbranquiçar das peças após injeção.

Um estudo realizado por Viana *et al.* [49] que analisa o efeito da temperatura do molde em moldações produzidas com PET virgem, relata que a medida que aumenta a temperatura, a deformação a rotura diminui.

Relativamente ao módulo de elasticidade, não se deve concluir nada, visto que a medição deste parâmetro ocorreu sem o auxílio do extensómetro nem com a velocidade de ensaio recomendada para o seu cálculo, ao inverso do que aconteceu na primeira parte deste trabalho.

Também é possível constatar através dos resultados descritos nas tabelas 17 e 18, e à semelhança dos resultados obtidos anteriormente, que o aumento das impurezas nos materiais reciclados traduz-se na deterioração de propriedades.

De acordo com os resultados encontrados em literatura, para a temperatura do molde mais baixa, a 8°C, o estudo realizado por Torres *et al.* [39], evidencia que o módulo de elasticidade não é afetado pelo aumento de contaminação, no entanto a deformação à rotura é fortemente afetada, variando desde 270% para material virgem para 5,4% para material reciclado. No presente estudo, isto só se verifica para os dois materiais mais contaminados.

Outro estudo realizado por Pawlak *et al.* [40], evidencia que à semelhança ao verificado neste estudo, os dois materiais mais contaminados apresentam um comportamento frágil, possuindo uma deformação à rutura inferior a 6%. Para o material mais puro, este apresenta uma tensão de cedência semelhante ao RPET 2000, de 56 MPa, exibindo também um comportamento dúctil, contudo evidenciado um valor de deformação à rutura mais baixo que o RPET 2000, com cerca de 75%.

Na literatura não foi encontrado o efeito da temperatura do molde nos materiais reciclados.

Na figura 40 e na tabela 19, encontram-se os valores obtidos da resistência ao impacto para as duas condições em estudo.

Tabela 19 - Resultados obtidos da resistência ao impacto para as duas condições em estudo

Material	Resistência ao impacto (J/m <sup>2</sup> )	
	T <sub>m</sub> :8°C	T <sub>m</sub> :25°C
PET Virgem	3804 ± 100,37	3295 ± 142,45
RPET 2000	3219 ± 199,40	1591 ± 206,05
RPET 2609	2720 ± 452,71	1445 ± 122,86
RPET 2509	2572 ± 472,72	1201 ± 110,17

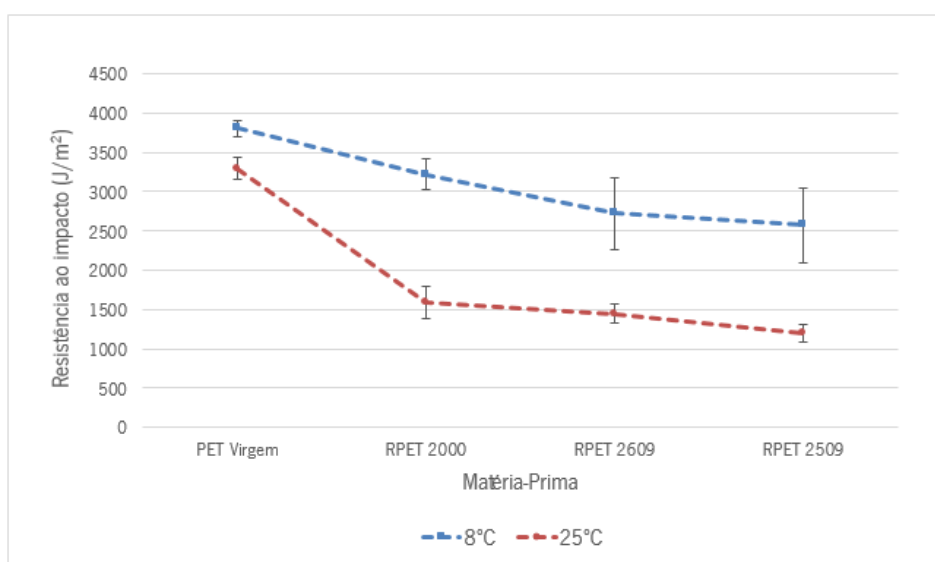


Figura 40 - Valores da resistência ao impacto para as duas temperaturas do molde em estudo, 8°C e 25°C

Através da figura 40 é possível verificar que a resistência ao impacto é maior em todas as peças processadas com a temperatura do molde mais baixa, ou seja à temperatura onde a cristalização é desfavorecida.

Para a temperatura de molde mais baixa, os resultados evidenciam que apesar dos materiais reciclados apresentarem resistência ao impacto mais baixa, o reciclado mais limpo, o RPET 2000, apresenta valores de tenacidade muito próximos do material virgem, apresentando uma variação de 0,6 kJ/m<sup>2</sup>, face ao evidenciado pelo material virgem. Para os reciclados menos limpos, estes apresentam uma variação maior quando comparados com o material virgem, de 1,1 e 1,3 kJ/m<sup>2</sup>, para o RPET 2609 e RPET 2509, respetivamente. É possível verificar para os dois reciclados mais contaminados, a resistência ao impacto é praticamente a mesma.

O aumento da temperatura do molde traduziu-se no aumento da fragilidade dos materiais em estudo, derivada ao aumento da cristalinidade das peças moldadas, como referido anteriormente. Esse aumento é mais perceptível para os materiais reciclados. O RPET 2000 apresenta uma variação de 1,6 kJ/m<sup>2</sup>, o RPET 2609 apresenta uma variação de 1,3 kJ/m<sup>2</sup>, e por fim, o RPET 2509 apresenta uma variação de 1,4 kJ/m<sup>2</sup>, face aos valores obtidos para a temperatura do molde mais baixa.

Na literatura não foi encontrado qualquer estudo que comparasse o efeito da temperatura do molde na resistência ao impacto.

Os resultados mostram que o aumento do nível de contaminação para as duas condições em estudo traduz-se na deterioração das propriedades de resistência ao impacto. Os resultados obtidos enquadram-se nos resultados encontrados em literatura para o PET virgem [10]

O estudo realizado por Torres *et al.* [39], evidencia que a resistência ao impacto é claramente afetada pelo aumento da contaminação nos flocos, para o material virgem Torres *et al.* [39] obtiveram 3,0 kJ m<sup>2</sup>, sendo que para os dois materiais reciclados em análise, obtiveram 2,4 kJ m<sup>2</sup>, para o mais limpo, e 1,8 kJ m<sup>2</sup>, para o reciclado mais contaminado. À semelhança, ao que acontece no presente estudo, as variações que existem entre os materiais em estudo são praticamente as mesmas às variações documentadas por Torres *et al.* [39], ou seja começando no material virgem para o reciclado mais contaminado existe uma diminuição de aproximadamente 0,6 kJ m<sup>2</sup> por material em estudo, excetuando nos dois últimos materiais.

## 6. RECOMENDAÇÕES PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE MOLDAÇÃO POR INJEÇÃO DE PET RECICLADO





Para ser possível a moldação destes materiais, alguns destes tiveram de ser submetidos a algumas etapas, como é possível verificar na tabela 20. Numa primeira fase, e de modo a reduzir as dimensões dos flocos de PET, recorreu-se as etapas de moagem e peneiragem. Por fim, todos os materiais tiveram de ser devidamente e rigorosamente triados para a remoção de todo o tipo de partículas metálicas, visto que sem a remoção destas partículas, estas podem danificar os instrumentos utilizados para processar os materiais reciclados.

*Tabela 20 - Tratamento dos materiais reciclados para a moldação por injeção*

	RPET 2000	RPET 2609	RPET 2509	RPET 2209
<b>Moagem</b>	Sim	Não	Não	Não
<b>Peneiragem</b>	Sim	Não	Sim	Não
<b>Deteção de metais</b>		Sim		

No processo de moldação por injeção foi possível constatar que a processabilidade dos materiais reciclados são diferentes. A diferença prendeu-se na plasticização dos flocos e na extração da peça. Durante a plasticização, como os materiais apresentam flocos com dimensões diferentes, houve dificuldade em alimentar o cilindro. Na parte da extração da peça devido a fragilidade evidenciada pelos materiais mais contaminados, onde algumas peças quebravam quando eram extraídas, teve de recorrer-se à utilização de desmoldante. Na tabela 21, é classificada a processabilidade dos materiais reciclados entre má, razoável ou boa.

*Tabela 21 - Processabilidade dos materiais reciclados*

	RPET 2000	RPET 2609	RPET 2509	RPET 2209
<b>Plasticização dos flocos</b>	Razoável	Boa	Razoável	Razoável
<b>Extração da peça</b>	Boa	Boa	Razoável	Má
<b>Utilização de desmoldante</b>	Não	Não	Sim	Sim



## 7. CONCLUSÃO



O presente estudo teve como principal objetivo estudar a processabilidade de PET reciclado obtido pelo processo de reciclagem mecânica utilizando para tal a moldação por injeção.

Relativamente à caracterização reológica, os resultados evidenciam que os materiais reciclados apresentam uma viscosidade inferior quando comparado com o material virgem, sendo que o índice de fluidez apresenta valores mais altos com o aumento do nível de contaminação nos flocos. O índice de fluidez para o material virgem com a temperatura de 265°C é de 22,12 g/10min e para os materiais reciclados desde 25,57 g/10min para o material menos contaminado e 35,41 g/10min para o material com maior nível de contaminação. Para os reciclados mais contaminados, o RPET 2509 e o RPET 2209, o fluxo não é homogêneo. O decréscimo da viscosidade nos materiais reciclados poderá indicar uma perda da massa molecular que se traduz na diminuição das propriedades do PET.

Através da moldação por injeção foi possível obter bons resultados, optando-se por estudar o efeito do nível de contaminação e o efeito da temperatura do molde nas moldações.

O estudo do efeito da contaminação dos flocos através da moldação de discos, evidenciam que o aumento da contaminação traduz-se em moldações cada vez mais escuras e com maior número de pontos negros oriundos da degradação do PVC. Este aumento de impurezas nos materiais reciclados é comprovado pelo aumento da turbidez, sendo que para o material virgem a turbidez é de cerca 24% e para o material mais contaminado a turbidez é cerca de 71%. Relativamente ao brilho, existe uma variação pouco significativa entre o material virgem, cerca de 21% e os materiais reciclados, cerca de 17%.

Relativamente as propriedades térmicas, os resultados indicam que não existe uma variação significativa entre os diferentes materiais reciclados, com a exceção na temperatura de cristalização a frio e no grau de cristalinidade. O RPET 2209 apresenta uma temperatura de cristalização inferior, face aos restantes materiais, indiciando que os contaminantes podem funcionar como agentes nucleantes, promovendo a taxa de cristalização nas moldações. Em relação, ao grau de cristalinidade este aumenta ligeiramente com o aumento das impurezas entre os flocos, no entanto o grau de cristalinidade destes materiais é de cerca de 10% o que indica que o material encontra-se praticamente no estado amorfo.

No que diz respeito as propriedades mecânicas, os resultados indicam que não existe uma variação significativa entre os materiais em estudo, com a exceção da deformação de rotura. O aumento das impurezas faz com que as moldações apresentem um comportamento menos dúctil quando comparado ao material virgem. Para o material virgem a deformação de rotura é de cerca 530%, para

o material menos contaminado, o RPET 2000 de 517% e para o material mais contaminado, o RPET 2209 de 346%.

O estudo do efeito da temperatura do molde nas propriedades mecânicas nos materiais em estudo através da moldação de corpos de prova normalizados, evidencia que o aumento deste parâmetro fez com que as moldações produzidas com a temperatura do molde a 25°C cristalizassem.

Relativamente as propriedades mecânicas, os resultados mostram que o aumento da temperatura deterioram as propriedades mecânicas das peças moldadas. Relativamente ao ensaio de tração, o aumento da temperatura do molde induziu um comportamento frágil aos materiais reciclados. No entanto, para a temperatura do molde mais baixa, o RPET 2000 apresenta valores semelhantes ao material virgem. Para o material virgem a deformação de rotura é de 200% e para o RPET 2000 é de 203%. Em relação ao ensaio de resistência ao impacto, já seria esperado que as peças produzidas com a temperatura do molde mais alta apresenta-se propriedades ao impacto inferiores, visto que este aumento induziu cristalinidade nas peças, conduzindo a uma maior fragilidade. No entanto, salienta-se que para a temperatura do molde mais baixa, o RPET 2000 apresenta valores muito próximos aos valores registados pelo material virgem. Para o material virgem a resistência ao impacto é de 3,8 kJ/m<sup>2</sup> e para o RPET 2000 é de 3,2 kJ/m<sup>2</sup>.

Salienta-se ainda que devido ao facto dos corpos de prova para ensaios de impacto apresentarem uma espessura maior, cerca de 2 mm, estes mesmo com a temperatura do molde mais baixa, cristalizaram ao longo do centro.

Após a realização deste estudo, podemos afirmar que é possível aplicar o RPET 2000 em aplicações de elevado valor acrescentado, pois apresenta propriedades similares ao material virgem. A aplicação dos materiais menos limpos está condicionada pelo facto de estes apresentarem partículas metálicas, sendo por isso necessária uma maior triagem deste tipo de partículas que podem danificar os aparelhos utilizados para processar estes materiais. Estes podem ser aplicados em cabides para roupa, em brinquedos como por exemplo discos voadores, em porta canetas, em apanhadores do lixo.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS





1. Estudar a influência de outros parâmetros de injeção nas propriedades dos materiais reciclados, tais como a velocidade de injeção, a temperatura de injeção, a segunda pressão.
2. Verificar se é possível aplicar estes materiais reciclados num produto para ser utilizado no dia-a-dia, moldando os materiais reciclados numa peça com geometria mais complexa;
3. Variar as percentagens de material virgem com os reciclados mais contaminados e analisar as propriedades obtidas;
4. Estudar o reprocessamento destes materiais por outra técnica de processamento;
5. Estudar a deformação dos materiais reciclados a quente, devido ao facto de as aplicações mais importantes do PET são fibras e garrafas, processos que envolvem a deformação a quente do material.



## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] PlasticsEurope, "Plastics-The Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data," *Oct. 2013*, pp. 1–40, 2013.
- [2] leep & Aea, "Plastics waste in the environment," *Eur. Comm.*, no. April, p. 118, 2011.
- [3] S. L. Practical Action, "Mechanical waste plastic recycling: technical brief," vol. 94, no. 5, 2015.
- [4] PlasticsEurope, "Plastics - the Facts 2014 An analysis of European plastics production , demand and recovery.," pp. 1 – 32, 2014.
- [5] Plastics - Association of Plastics and Manufacturers., "Plastics - the Facts 2015 An analysis of European plastics production , demand and waste data," 2015.
- [6] A. Ankan, "Industrial Packaging," pp. 34–37, 2011.
- [7] F. Awaja and D. Pavel, "Recycling of PET," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 1453–1477, 2005.
- [8] J. Baudrup, B. Muna, W. Michaeli, and G. Menges, *Recycling and recovery of plastics*. Hanser, 1996.
- [9] Gordon L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edit. CRC Press.
- [10] "<http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polyesters.aspx>." visitado em 29-02-16
- [11] R. J. . Hernandez, S. E. M. . Selke, and J. D. Culter, *Plastics Packaging*. Hanser, 2000.
- [12] "<http://www.alphap.com/bottle-basics/plastics-comparison-chart.php>." visitado em 29-02-16
- [13] V. Goodship, *Practical guide to injection moulding*. 2004.
- [14] F. Awaja and D. Pavel, "Injection stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 2614–2634, 2005.
- [15] C. a S. Hall and J. W. Day, "Revisiting the Limits to Growth After Peak Oil," *Am. Sci.*, vol. 97, pp. 230–237, 2009.
- [16] "<http://tudosuperinteressante.blogspot.pt/2011/04/ilhas-de-lixo-no-oceano.html>." visitado em 08-07-15
- [17] "<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/municipal-waste-generation-outlook-from-oecd/municipal-waste-generation-outlook-from>." visitado em 04-02-15
- [18] L. Gouissem, A. Douibi, and D. Benachour, "The Evolution of Properties of Recycled Poly ( ethylene terephthalate ) as Function of Chain Extenders , the Extrusion Cycle and Heat Treatment 1," vol. 56, no. 6, pp. 844–855, 2014.
- [19] Y. V Borodin, T. E. Aliferova, and a Ncube, "Waste management through life cycle assessment of products," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 81, p. 012085, 2015.
- [20] Comissão europeia, "Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2008/98/CE relativa aos residuos," vol. 0050, pp. 1–9, 2013.

- [21] R. Framework, "How to keep a sustainable PET recycling industry in Europe," 2012.
- [22] F. Welle, "Is PET bottle-to-bottle recycling safe? Evaluation of post-consumer recycling processes according to the EFSA guidelines," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 73, pp. 41–45, 2013.
- [23] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics recycling: challenges and opportunities.," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, pp. 2115–2126, 2009.
- [24] M. Aparecida and M. Aurelio, *A tecnologia da reciclagem de polímeros*, vol. 28, no. 1. Campinas, 2005, pp. 65–72.
- [25] K. Dutt and R. K. Soni, "A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste," *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 55, pp. 430–452, 2013.
- [26] S. D. Mancini, J. A. S. Schwartzman, A. R. Nogueira, D. A. Kagohara, and M. Zanin, "Additional steps in mechanical recycling of PET," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 1, pp. 92–100, 2010.
- [27] J. Guo, X. Li, Y. Guo, J. Ruan, Q. Qiao, J. Zhang, Y. Bi, and F. Li, "Research on Flotation Technique of Separating PET from Plastic Packaging Wastes," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 31, pp. 178–184, 2016.
- [28] U. Thiele and S. Gneuss, "Important Factors of Influence during Plastics Recycling Process Presented by samples from PET Bottle Flakes Recycling," no. 23, 2000.
- [29] R. Dvorak, E. Kosior, and J. Fletcher, "Improving food grade rPET quality for use in UK packaging," no. July 2013, 2013.
- [30] S. Park and S. Kim, "Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles," *Fash. Text.*, vol. 1, pp. 1–17, 2014.
- [31] M. Paci and F. . La Mantia, "Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, pp. 11–14, 1999.
- [32] R. Navarro, S. Ferrándiz, J. López, and V. J. Seguí, "The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 195, pp. 110–116, 2008.
- [33] A. a. Tavares, D. F. a Silva, P. S. Lima, D. L. a C. S. Andrade, S. M. L. Silva, and E. L. Canedo, "Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate," *Polym. Test.*, vol. 50, pp. 26–32, 2016.
- [34] F. Welle, "Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 865–875, 2011.

- [35] P. Geisselhardt, R. Schelker, and R. Tischer, "PET-Bottle-to-Bottle-Recycling – Key Success Factors 6 Years Experience in Switzerland," pp. 1–6, 2007.
- [36] S.-S. He, M.-Y. Wei, M.-H. Liu, and W.-L. Xue, "Characterization of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers," *J. Text. Inst.*, vol. 106, no. May, pp. 800–806, 2014.
- [37] A. Oromiehie and A. Mamizadeh, "Recycling PET beverage bottles and improving properties," *Polym. Int.*, vol. 53, no. May 2003, pp. 728–732, 2004.
- [38] a Elamri, K. Abid, O. Harzallah, and a Lallam, "Characterization of Recycled/ Virgin PET Polymers and their Composites," *Am. J. Nano Res. Appl. Am. J. Nano Res. Appl. Spec. Issue Nanocomposites Coat. Manuf.*, vol. 3, no. 11, pp. 11–16, 2015.
- [39] N. Torres, J. J. Robin, and B. Boutevin, "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, pp. 2075–2080, 2000.
- [40] A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, and M. Pracella, "Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, pp. 1875–1884, 2000.
- [41] F. . Ronkay and T. . Czirány, "Development of composites with recycled PET matrix," *Polym. Adv. Technol.*, 2006.
- [42] M. Frigione, "Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 6, pp. 1101–1106, 2010.
- [43] J. Brydon, *Plastic Materials*, Seventh ed. 1999.
- [44] D. Braun, H. Cherdron, and H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Third Edit. Springer, 2001.
- [45] PerkinElmer, "Differential Scanning Calorimetry ( DSC ) A Beginner ' s Guide," pp. 1–9, 2014.
- [46] F. X. Hatakeyama, T ; Quinn, *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edi. John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- [47] J. Scheirs, *Compositional and failure analysis of polymers – a practical approach*. 2000.
- [48] H.-U. Z. Berlin, "HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN Differential scanning calorimetry investigation of polymers," *Differ. scanning Calorim. Investig. Polym.*, pp. 1–17, 2011.
- [49] J. C. Viana, N. M. Alves, and J. F. Mano, "Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 2174–2184, 2004.
- [50] I. M. Ward, *Structure and Properties of oriented polymers*, Second Edi. Chapman & Hall, 1997.

- [51] V. Krevelen, *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Third Edit. Elsevier science publishers B.V., 1990.
- [52] K. Peiponen, R. Myllyla, and A. V. Priezhev, *Optical Measurement Techniques*, First. Springer, 2009.
- [53] G. Kigle-Boeckler, "Measurement of gloss and reflection properties of surfaces," *Met. Finish.*, vol. 93, no. May, pp. 28–31, 1995.
- [54] V. Shan, *Handbook of Plastics Testing Technology*. John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [55] Wiley, *Properties and Behavior of Polymers (Google eBook)*. 2012, p. 1605.
- [56] S. T. Method, "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics 1," vol. 06, pp. 1–6, 2000.
- [57] J. . J. T. Ferdinand, P. Beer ; E. Russel Johnston and Dewolf, *Resistência dos materiais*, Quarta Edi. 2006.
- [58] S. V Kailas, "Material Science - Chapter 8. Failure," 2004.
- [59] "<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/stress-strain.php>." visitado em 08-07-15
- [60] M. J. Pouzada, A.S ; Stevens, "Methods of generating flexure design data for injection moulded plates," *Plast. Rubber*, pp. 181–187, 1984.
- [61] A. S. Pouzada, "A Study on the Design Data and Methods for Plate like Injection Moulded Thermoplastics Products," Loughborough University of Technology, UK, 1982.
- [62] J. P. Nunes, a. S. Pouzada, and C. a. Bernardo, "The use of a three-point support flexural test to predict the stiffness of anisotropic composite plates in bending," *Polym. Test.*, vol. 21, pp. 27–33, 2002.
- [63] M. Biron, *Material Selection For Thermoplastic Parts : Practical and Advanced Information for Plastics Engineers*. Elsevier, 2016.
- [64] J. C. Tapia-Picazo, J. G. Luna-Bárceñas, a. García-Chávez, R. Gonzalez-Nuñez, a. Bonilla-Petriciolet, and a. Alvarez-Castillo, "Polyester fiber production using virgin and recycled PET," *Fibers Polym.*, vol. 15, no. January 2016, pp. 547–552, 2014.
- [65] J. R. Davis, *Tensile testing*, Second Edi. Ohio: ASM International, 2004.









## ANEXO 1 – PROPRIEDADES REOLÓGICAS

### MFI

*Tabela 22 - Índice de fluidez obtido para as condições em estudo*

Matéria-Prima	T:265°C	T:280°C
PET Virgem	22,12 ± 1,05	30,56 ± 1,40
RPET 2000	25,57 ± 1,92	32,82 ± 1,47
RPET 2609	32,47 ± 2,13	49,57 ± 4,86
RPET 2509	33,81 ± 3,24	-
RPET 2209	35,41 ± 4,21	-

## ANEXO 2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

### DSC

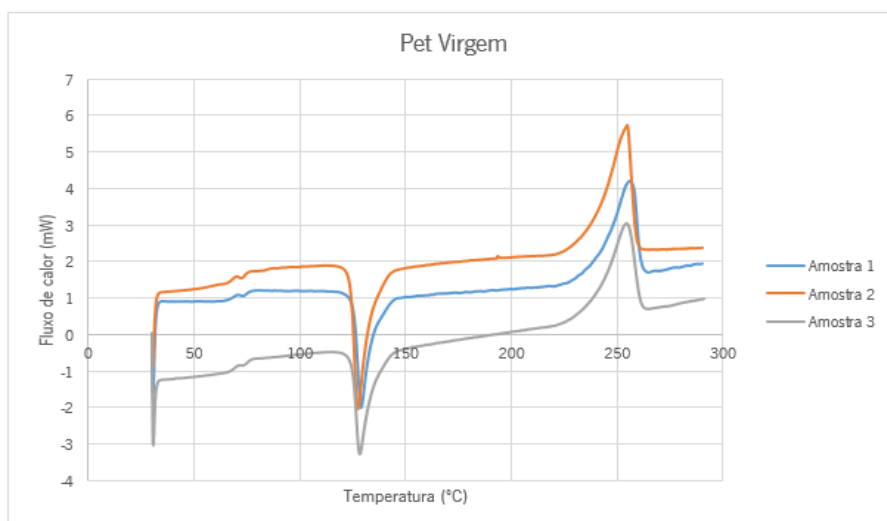


Figura 41 - Curvas de DSC obtidas para o PET Virgem

Tabela 23 - Resultados de DSC obtidos para o PET Virgem

PET Virgem	Tg (°C)	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
Amostra 1	69,44	128,81	32,45	255,61	42,21	8,14
Amostra 2	70,02	128,88	30,66	254,27	41,83	9,31
Amostra 3	68,56	127,28	31,88	254,54	43,15	9,39
Média	69,34 ± 0,60	128,32 ± 0,74	31,66 ± 0,74	254,81 ± 0,58	42,40 ± 0,55	8,95 ± 0,57

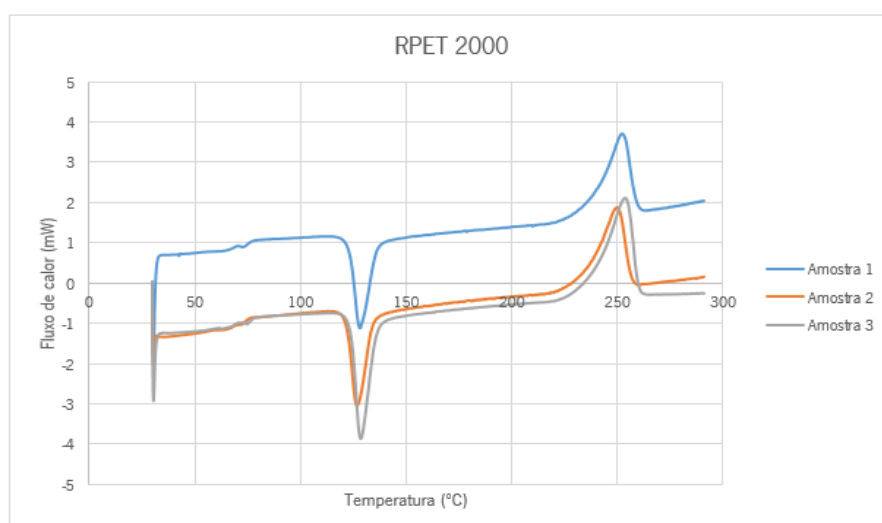


Figura 42 - Curvas de DSC obtidas para o RPET 2000

Tabela 24 - Resultados de DSC obtidos para o RPET 2000

RPET 2000	Tg (°C)	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
<b>Amostra 1</b>	74,55	128,22	30,79	252,12	39,23	7,03
<b>Amostra 2</b>	73,14	126,88	39,91	249,71	39,20	7,74
<b>Amostra 3</b>	69,81	128,62	30,60	253,59	40,22	8,02
<b>Média</b>	72,50 ± 1,99	127,91 ± 0,74	30,43 ± 0,38	251,81 ± 1,60	39,55 ± 0,47	7,60 ± 0,41

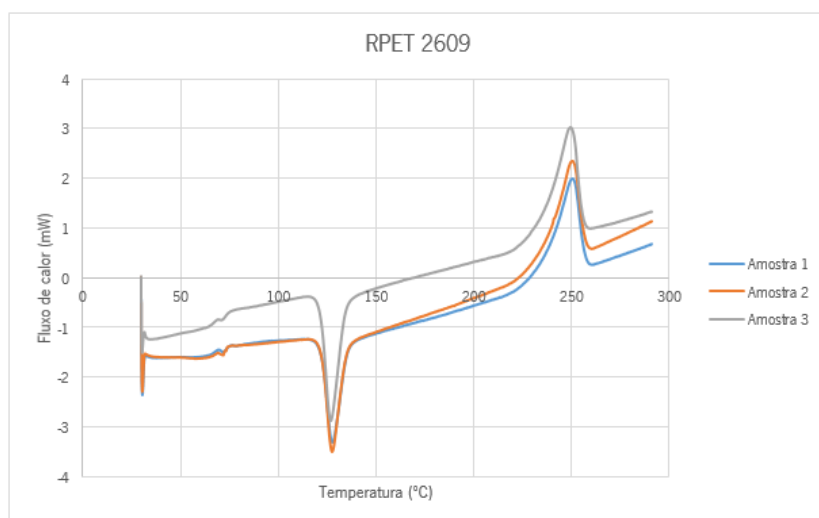


Figura 43 - Curvas de DSC obtidas para o RPET 2609

Tabela 25 - Resultados de DSC obtidos para o RPET 2609

RPET 2609	Tg (°C)	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
<b>Amostra 1</b>	72,68	127,68	34,38	250,24	40,74	5,30
<b>Amostra 2</b>	72,53	127,53	34,37	249,96	40,11	4,78
<b>Amostra 3</b>	71,94	126,88	31,39	249,18	40,40	7,52
<b>Média</b>	72,38 ± 0,32	127,36 ± 0,35	33,38 ± 1,41	249,79 ± 0,45	40,42 ± 0,26	5,87 ± 1,18

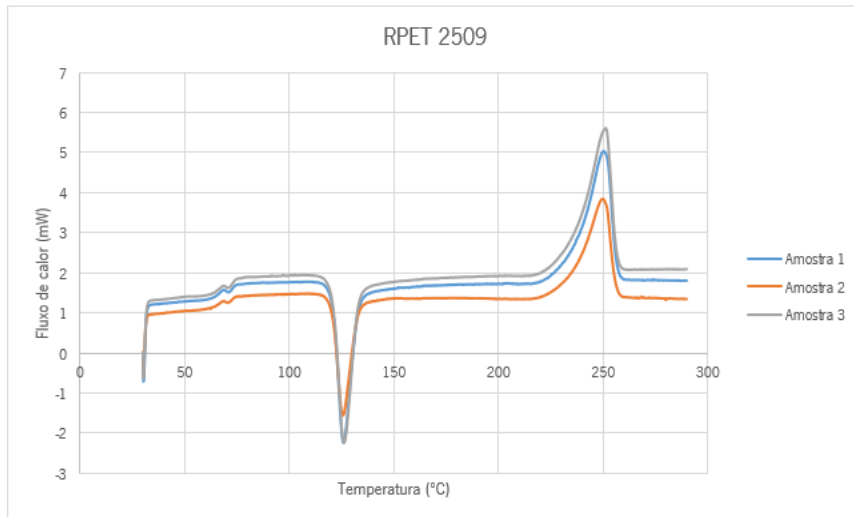


Figura 44 - Curvas de DSC obtidas para o RPET 2509

Tabela 26 - Resultados de DSC obtidos para o RPET 2509

RPET 2509	Tg (°C)	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
<b>Amostra 1</b>	66,76	125,81	31,19	250,49	43,39	10,16
<b>Amostra 2</b>	66,66	125,53	29,94	249,78	43,70	11,47
<b>Amostra 3</b>	71,83	126,10	31,87	251,34	43,24	9,47
<b>Média</b>	68,42 ± 2,41	125,81 ± 0,23	31,00 ± 0,80	250,54 ± 0,64	43,44 ± 0,19	10,37 ± 0,83

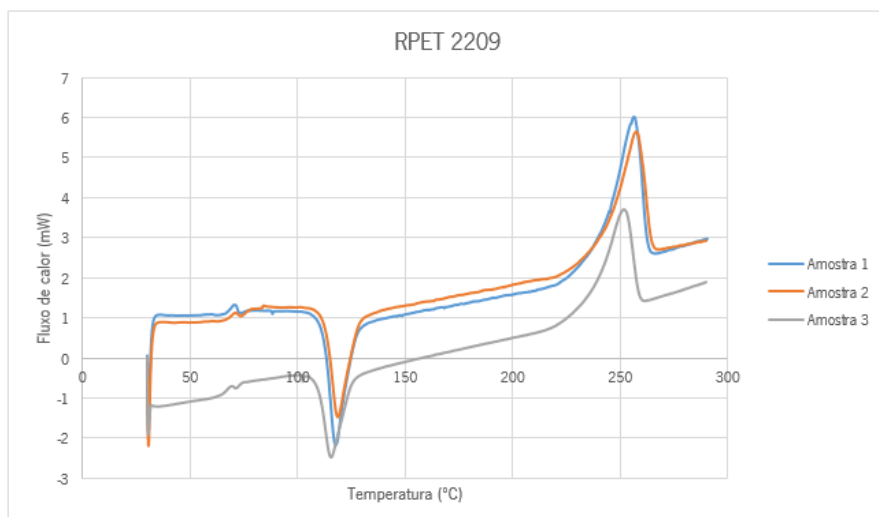


Figura 45 - Curvas de DSC obtidas para o RPET 2209

Tabela 27 - Resultados de DSC obtidos para o RPET 2209

RPET 2209	Tg (°C)	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade (%)
<b>Amostra 1</b>	67,93	117,69	27,41	256,30	44,79	14,48
<b>Amostra 2</b>	69,42	118,69	33,92	257,45	44,48	8,80
<b>Amostra 3</b>	66,58	115,62	32,72	251,86	44,29	9,65
<b>Média</b>	67,98 ± 1,16	117,33 ± 1,28	31,35 ± 2,83	255,20 ± 2,41	44,5 ± 0,21	10,98 ± 2,50

## ANEXO 3 – PROPRIEDADES ÓTICAS

### Brilho

Tabela 28 - Resultados obtidos da medição do brilho a 20°

Angulo	20°
<b>Matéria-Prima</b>	
PET Virgem	21,17 ± 0,36
RPET 2000	17,23 ± 0,17
RPET 2609	17,11 ± 0,39
RPET 2509	16,12 ± 0,89
RPET 2209	17,12 ± 0,63

Tabela 29 - Resultados obtidos da medição do brilho para o PET virgem

PET Virgem	1	2	3	Média
<b>Medição a 20°</b>				
1°	19,90	21,60	20,30	20,60
2°	22,20	21,20	20,60	21,33
3°	22,00	21,70	19,80	21,17
4°	21,80	22,10	19,30	21,07
5°	21,40	21,60	22,10	21,70
				21,17 ± 0,36

Tabela 30 - Resultados obtidos da medição do brilho para o RPET 2000

RPET 2000	1	2	3	Média
<b>Medição a 20°</b>				
1°	18,20	17,80	15,70	17,23
2°	18,50	17,70	16,30	17,50
3°	18,30	16,50	16,30	17,03
4°	18,70	16,90	16,40	17,33
5°	17,80	16,60	16,80	17,07
				17,23 ± 0,17



Tabela 31 - Resultados obtidos da medição do brilho para o RPET 2609

RPET 2609	1	2	3	Média
<b>Medição a 20°</b>				
1°	19,60	17,30	16,50	17,80
2°	18,70	17,00	15,90	17,20
3°	18,60	16,10	16,00	16,90
4°	18,60	16,90	15,40	16,97
5°	18,50	16,30	15,20	16,67
				17,11 ± 0,39

Tabela 32 - Resultados obtidos da medição do brilho para o RPET 2509

RPET 2509	1	2	3	Média
<b>Medição a 20°</b>				
1°	16,10	14,70	15,40	15,40
2°	18,80	18,20	15,80	17,60
3°	15,40	15,80	13,90	15,03
4°	18,70	15,50	15,10	16,43
5°	16,40	17,30	14,30	16,13
				16,12 ± 0,89

Tabela 33 - Resultados obtidos da medição do brilho para o RPET 2209

RPET 2209	1	2	3	Média
<b>Medição a 20°</b>				
1°	18,70	19,60	16,10	18,13
2°	18,80	18,40	15,20	17,47
3°	17,50	17,20	14,20	16,30
4°	17,50	17,80	14,80	16,70
5°	18,90	18,30	13,80	17,00
				17,12 ± 0,63

## Turbidez

Tabela 34 - Resultados da turbidez obtidos para os materiais em estudo

Matéria-Prima	Turbidez (%)
PET Virgem	23,96 ± 1,59
RPET 2000	29,2 ± 1
RPET 2609	31,76 ± 1,33
RPET 2509	53,04 ± 1,44
RPET 2209	71,37 ± 2,29

Tabela 35 - Resultados da turbidez obtidos para o PET virgem

PET Virgem	T. Direta	T. Difusa	Turbidez	Média
1°	89,19	17,90	20,07	22,08
	88,65	20,09	22,66	
	89,19	20,96	23,50	
2°	88,86	24,24	27,28	24,65
	88,76	20,74	23,37	
	88,54	20,63	23,30	
3°	88,31	26,10	29,56	25,62
	88,86	22,27	25,06	
	88,86	19,76	22,24	
4°	88,20	25,33	28,72	25,41
	88,20	22,27	25,25	
	88,76	19,76	22,26	
5°	89,74	22,49	25,06	22,03
	89,74	19,54	21,77	
	90,07	17,35	19,27	
				23,96 ± 1,59

Tabela 36 - Resultados da turbidez obtidos para o RPET 2000

RPET 2000	T. Direta	T. Difusa	Turbidez	Média
1°	71,29	23,03	32,30	28,67
	71,29	18,99	26,64	
	70,96	19,21	27,07	
2°	70,09	24,67	35,20	29,66
	76,31	18,78	24,61	
	70,31	20,52	29,19	
3°	70,85	23,69	33,44	29,45
	70,52	20,41	28,94	
	71,07	18,45	25,96	
4°	71,83	21,39	29,78	27,61
	71,62	19,21	26,82	
	71,62	18,78	26,22	
5°	70,52	24,45	34,67	30,59
	70,52	20,52	29,10	
	70,96	19,87	28,00	
				29,20 ± 1,00

Tabela 37 - Resultados da turbidez obtidos para o RPET 2609

RPET 2609	T. Direta	T. Difusa	Turbidez	Média
1°	65,61	22,05	33,61	30,79
	64,98	18,78	28,91	
	65,07	19,43	29,86	
2°	65,17	18,99	29,14	30,99
	64,84	20,09	30,98	
	65,17	21,4	32,84	
3°	64,96	23,80	36,64	33,27
	65,28	19,76	30,27	
	65,07	21,40	32,89	
4°	64,85	23,80	36,70	33,46
	64,51	21,29	33,00	
	65,50	20,09	30,67	
5°	67,13	22,49	33,50	30,27
	67,35	19,87	29,51	
	67,13	18,67	27,82	
				31,76 ± 1,33

Tabela 38 - Resultados da turbidez obtidos para o RPET 2509

RPET 2509	T. Direta	T. Difusa	Turbidez	Média
1°	48,25	25,44	52,73	50,75
	48,14	23,47	48,75	
	47,93	24,34	50,78	
2°	46,29	26,64	57,55	55,03
	46,39	24,67	53,18	
	46,19	25,11	54,36	
3°	47,82	25,66	53,66	52,91
	47,27	24,67	52,19	
	47,27	25	52,89	
4°	47,38	26,64	56,23	52,53
	47,49	24,89	52,41	
	47,49	23,25	48,96	
5°	45,42	25	55,04	53,04
	45,63	24,24	53,11	
	45,74	24,56	53,70	
				53,04 ± 1,44

Tabela 39 - Resultados da turbidez obtidos para o RPET 2209

RPET 2209	T. Direta	T. Difusa	Turbidez	Média
1°	33,62	24,45	72,72	70,76
	33,62	23,36	69,48	
	34,28	24,02	70,07	
2°	32,75	23,91	73,00	71,81
	32,53	23,14	71,13	
	33,08	23,58	71,28	
3°	31,77	24,45	76,96	75,26
	31,44	23,47	74,65	
	32,09	23,80	74,16	
4°	33,51	23,79	70,99	68,14
	33,51	21,71	64,79	
	33,40	22,93	68,65	
5°	32,86	23,90	72,73	70,89
	32,53	22,70	69,78	
	32,97	23,14	70,19	
				71,37 ± 2,29

## ANEXO 4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

### Ensaio de tração

Ensaio à velocidade de 2 mm/min – Determinação do módulo de elasticidade

Tabela 40 - Módulos de elasticidade obtidos para os materiais em estudo

	PET Virgem	RPET 2000	RPET 2609	RPET 2509	RPET 2209
Provete 1	2,32	2,31	2,27	2,35	2,44
Provete 2	2,19	2,31	2,36	2,50	2,51
Provete 3	2,31	2,25	2,32	2,39	2,31
Provete 4	2,13	2,37	2,47	2,13	2,22
Provete 5	2,39	2,30	2,31	2,49	2,94
<b>Média</b>	<b>2,27 ± 0,09</b>	<b>2,31 ± 0,04</b>	<b>2,35 ± 0,07</b>	<b>2,37 ± 0,13</b>	<b>2,48 ± 0,25</b>

Ensaio à velocidade de 20 mm/min

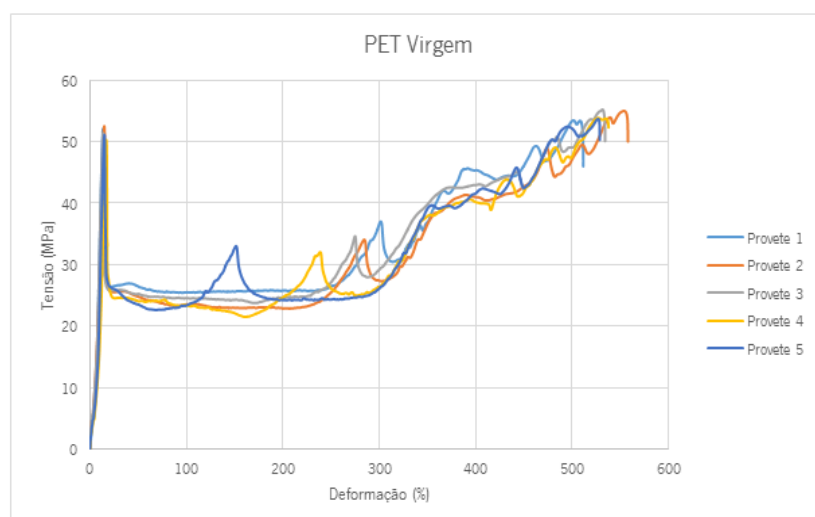


Figura 46 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o PET Virgem

Tabela 41 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o PET Virgem

PET Virgem	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	52,10	13,41	53,42	501,90
Provete 2	52,50	14,68	54,92	554,86
Provete 3	51,40	13,71	55,20	531,27
Provete 4	50,30	16,91	53,80	536,13
Provete 5	51,10	14,88	54,50	528,13
<b>Média</b>	<b>51,48 ± 0,77</b>	<b>14,72 ± 1,23</b>	<b>54,37 ± 0,67</b>	<b>530,46 ± 17,03</b>

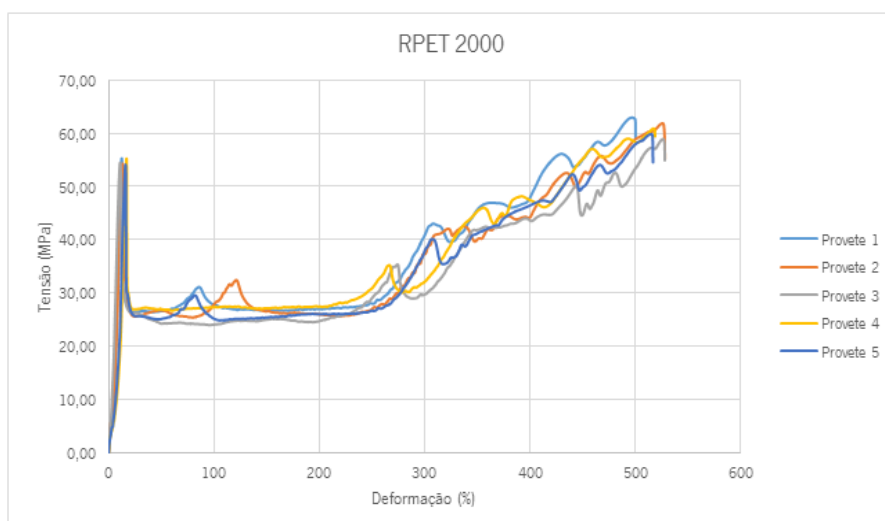


Figura 47 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2000

Tabela 42 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o RPET 2000

RPET 2000	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação de ruptura (%)
Provete 1	55,30	12,30	61,10	500,20
Provete 2	54,30	13,34	60,80	526,76
Provete 3	54,60	11,06	58,60	525,31
Provete 4	55,20	17,08	59,20	517,54
Provete 5	54,10	15,96	59,60	516,75
<b>Média</b>	<b>54,70 ± 0,48</b>	<b>13,95 ± 2,25</b>	<b>59,86 ± 0,95</b>	<b>517,31 ± 9,45</b>

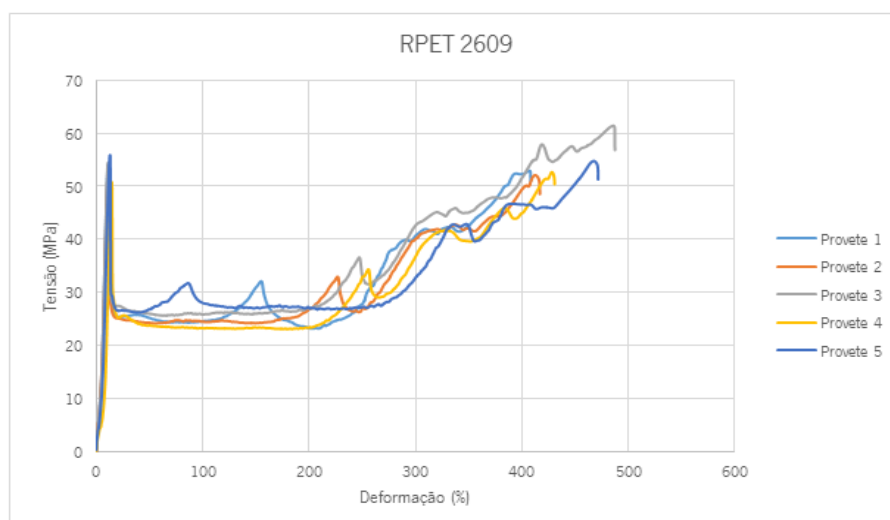


Figura 48 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2609

Tabela 43 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o RPET 2609

RPET 2609	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	53,30	11,10	49,50	415,28
Provete 2	54,40	10,90	52,02	413,53
Provete 3	50,80	14,29	58,70	486,12
Provete 4	57,50	13,52	52,40	429,58
Provete 5	55,90	12,50	54,10	467,70
<b>Média</b>	<b>54,38 ± 2,28</b>	<b>12,46 ± 1,32</b>	<b>53,34 ± 3,06</b>	<b>442,44 ± 29,27</b>

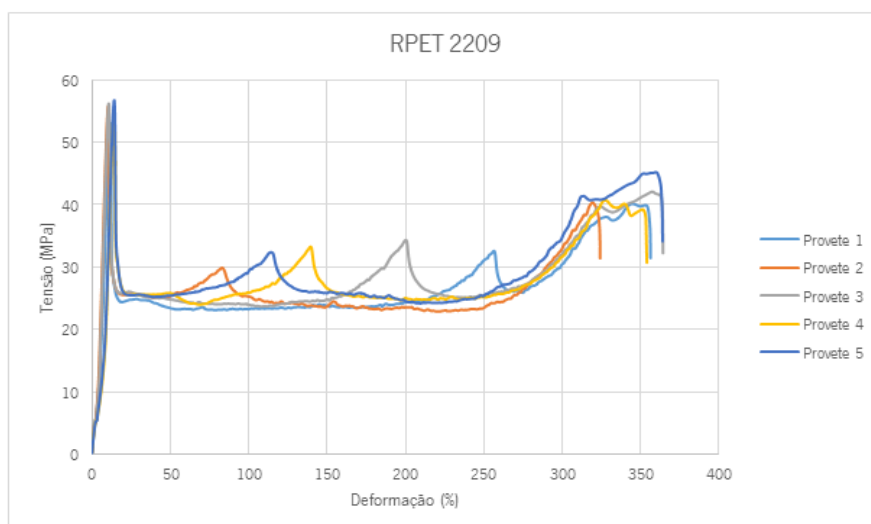


Figura 49 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2209

Tabela 44 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o RPET 2209

RPET 2209	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	53,10	11,40	39,70	354,20
Provete 2	55,80	10,32	41,30	313,28
Provete 3	56,20	10,47	41,90	355,13
Provete 4	54,80	13,85	39,20	350,71
Provete 5	56,70	14,01	44,20	359,81
<b>Média</b>	<b>55,32 ± 1,27</b>	<b>12,01 ± 1,61</b>	<b>41,26 ± 1,77</b>	<b>346,63 ± 16,92</b>

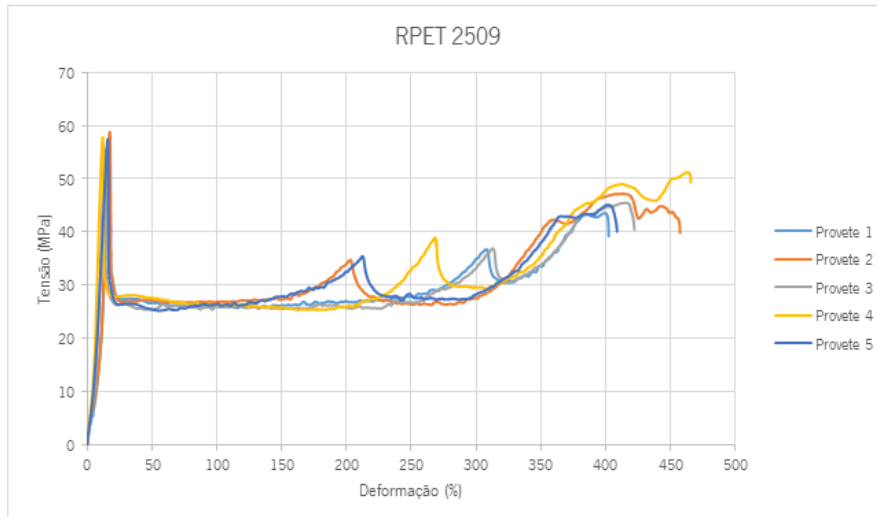


Figura 50 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2509

Tabela 45 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o RPET 2509

RPET 2509	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	56,50	17,13	43,20	406,20
Provete 2	58,80	17,13	45,20	439,60
Provete 3	55,50	13,81	45,40	414,87
Provete 4	57,80	11,90	51,20	463,62
Provete 5	57,40	15,70	45,60	403,43
<b>Média</b>	<b>57,20 ± 1,13</b>	<b>15,13 ± 2,02</b>	<b>46,14 ± 2,66</b>	<b>425,54 ± 22,91</b>

## Ensaio de Flexão



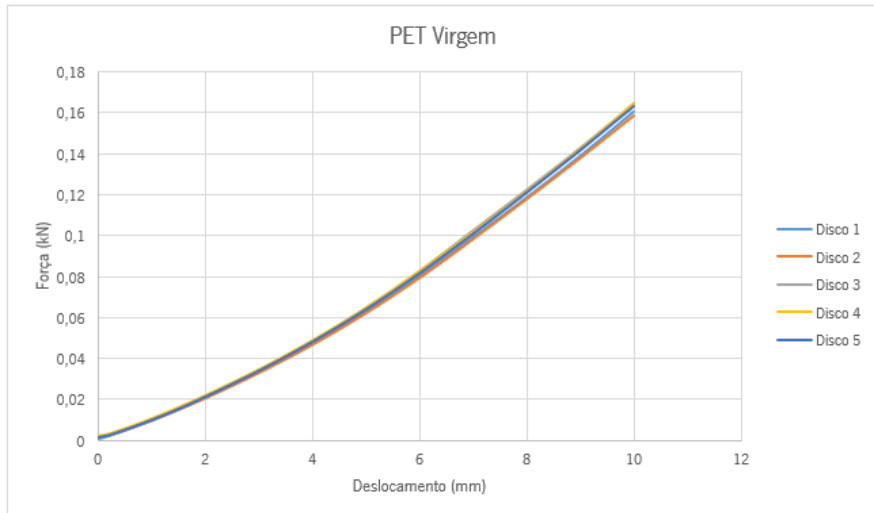


Figura 51 - Curvas de força-deslocamento obtidas para o PET Virgem

Tabela 46 - Resultados obtidos a partir do ensaio de flexão para o PET Virgem

PET Virgem	Declive (kN/mm)	Sp	Raio (mm)	Espessura (mm)	Rigidez à flexão (GPa)
Disco 1	0,0097	0,0078	46,75	1,57	2,13
Disco 2	0,01	0,0081	46,75	1,57	2,19
Disco 3	0,0098	0,0080	46,75	1,57	2,15
Disco 4	0,0096	0,0078	46,75	1,57	2,15
Disco 5	0,0096	0,0078	46,75	1,59	2,03
<b>Média</b>					<b>2,13 ± 0,06</b>

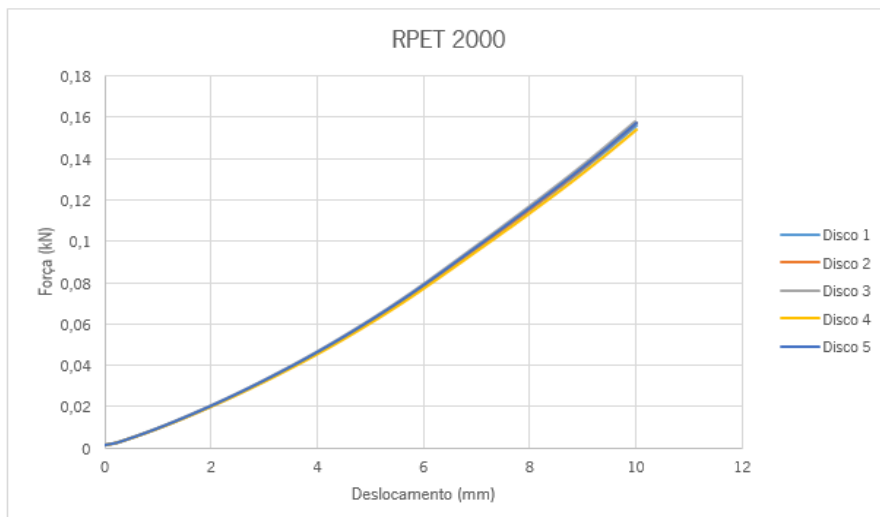


Figura 52 - Curvas de força-deslocamento obtidas para o RPET 2000

Tabela 47 - Resultados obtidos a partir do ensaio de flexão para o RPET 2000

RPET 2000	Declive (kN/mm)	Sp	Raio (mm)	Espessura (mm)	Rigidez à flexão (GPa)
Disco 1	0,0094	0,0076	46,75	1,56	2,10
Disco 2	0,0093	0,0075	46,75	1,56	2,08
Disco 3	0,0096	0,0078	46,75	1,56	2,15
Disco 4	0,0092	0,0075	46,75	1,53	2,18
Disco 5	0,0096	0,0078	46,75	1,54	2,23
<b>Média</b>					<b>2,15 ± 0,05</b>

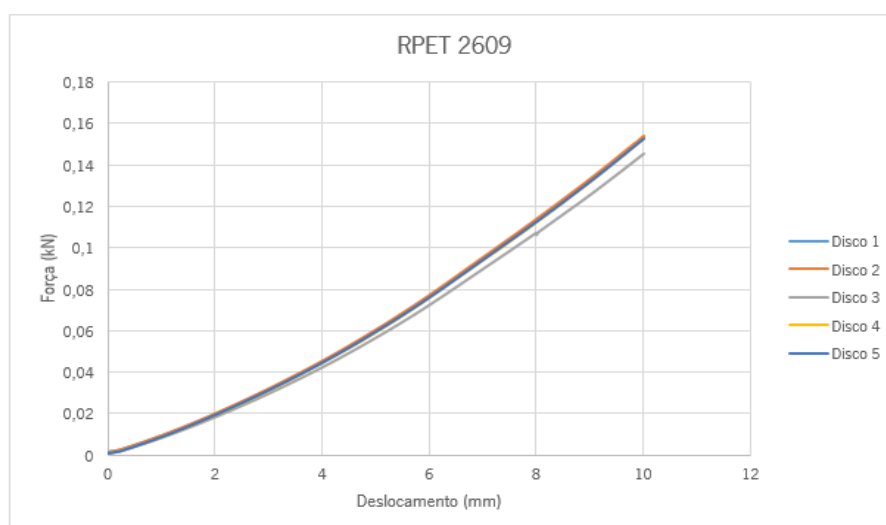


Figura 53 - Curvas de força-deslocamento obtidas para o RPET 2609

Tabela 48 - Resultados obtidos a partir do ensaio de flexão para o RPET 2609

RPET 2609	Declive (kN/mm)	Sp	Raio (mm)	Espessura (mm)	Rigidez à flexão (GPa)
Disco 1	0,0091	0,0074	46,75	1,53	2,16
Disco 2	0,0092	0,0075	46,75	1,54	2,18
Disco 3	0,0087	0,0071	46,75	1,50	2,10
Disco 4	0,0091	0,0074	46,75	1,54	2,11
Disco 5	0,0092	0,0075	46,75	1,55	2,14
<b>Média</b>					<b>2,14 ± 0,03</b>

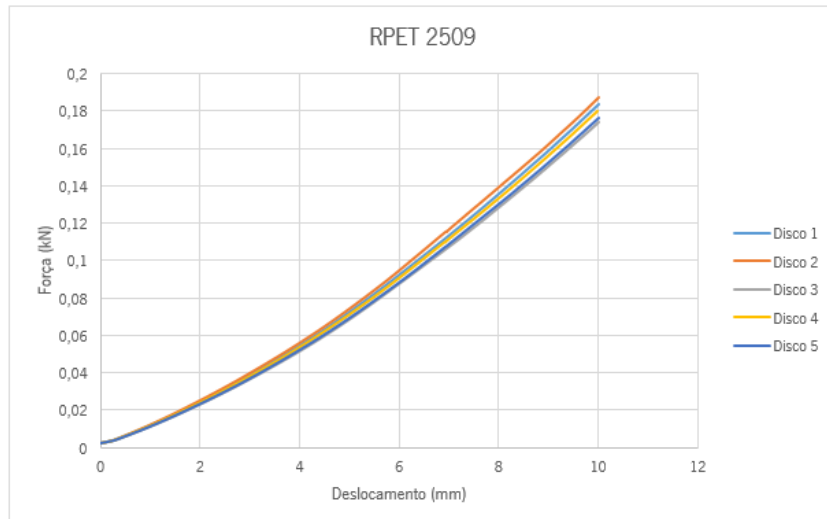


Figura 54 - Curvas de força-deslocamento obtidas para o RPET 2509

Tabela 49 - Resultados obtidos a partir do ensaio de flexão para o RPET 2509

RPET 2509	Declive (kN/mm)	Sp	Raio (mm)	Espessura (mm)	Rigidez à flexão (GPa)
Disco 1	0,0112	0,0091	46,75	1,62	2,24
Disco 2	0,0115	0,0094	46,75	1,66	2,30
Disco 3	0,0105	0,0085	46,75	1,59	2,14
Disco 4	0,0109	0,0088	46,75	1,62	2,18
Disco 5	0,0107	0,0087	46,75	1,60	2,14
<b>Média</b>					<b>2,20 ± 0,06</b>

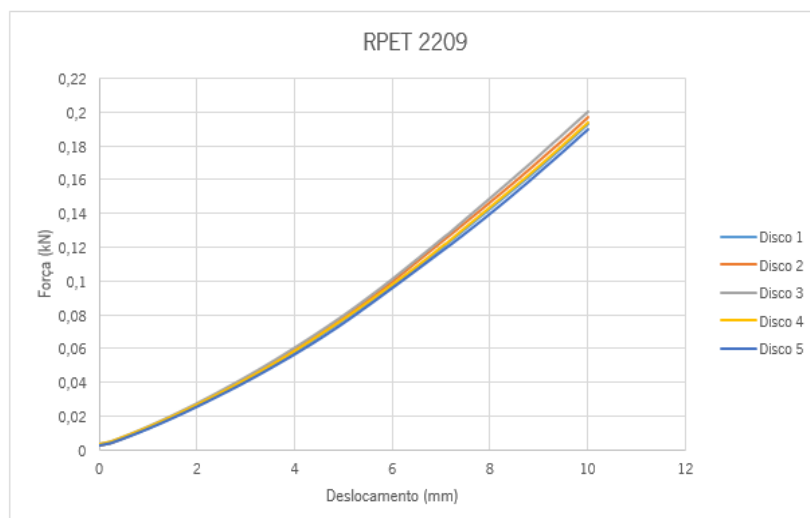


Figura 55 - Curvas de força-deslocamento obtidas para o RPET 2209

Tabela 50 - Resultados obtidos a partir do ensaio de flexão para o RPET 2209

RPET 2209	Declive (kN/mm)	Sp	Raio (mm)	Espessura (mm)	Rigidez à flexão (GPa)
Disco 1	0,0115	0,0094	46,75	1,65	2,17
Disco 2	0,0117	0,0095	46,75	1,65	2,21
Disco 3	0,0122	0,0099	46,75	1,64	2,35
Disco 4	0,0115	0,0094	46,75	1,64	2,21
Disco 5	0,0114	0,0093	46,75	1,65	2,15
<b>Média</b>					<b>2,22 ± 0,07</b>

### Ensaio de tração a corpos de prova

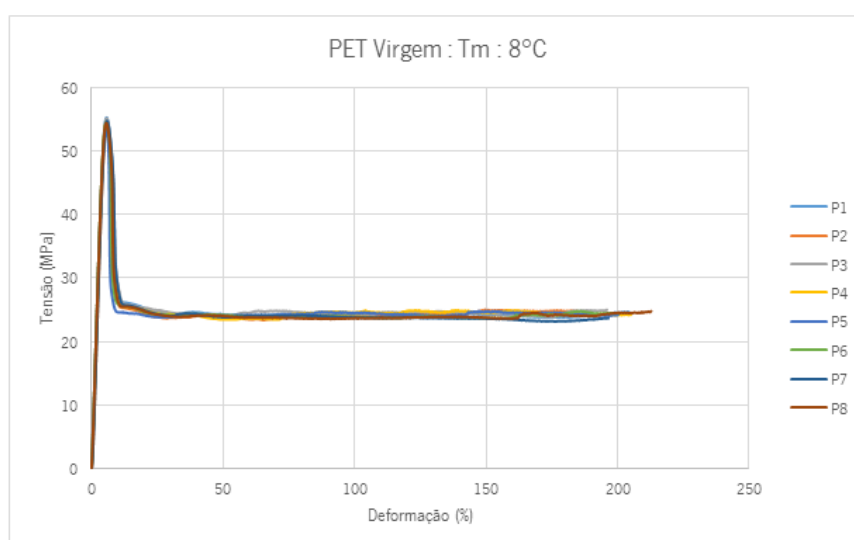


Figura 56 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o PET virgem para a  $T_m$ : 8°C

Tabela 51 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do PET Virgem para a  $T_m$ : 8°C

PET Virgem $T_m$ :8°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,20	55,20	5,75	24,70	204,00
Provete 2	1,08	53,70	5,77	24,70	185,00
Provete 3	1,19	55,10	5,75	25,00	195,90
Provete 4	1,20	54,29	5,60	24,20	205,00
Provete 5	1,19	53,20	5,50	24,30	200,30
Provete 6	1,21	54,60	5,68	24,40	200,50
Provete 7	1,09	54,70	5,91	23,70	196,50
Provete 8	1,21	54,30	5,66	24,80	212,80
<b>Média</b>	<b>1,17 ± 0,05</b>	<b>54,39 ± 0,63</b>	<b>5,70 ± 0,12</b>	<b>24,48 ± 0,39</b>	<b>200,00 ± 7,58</b>

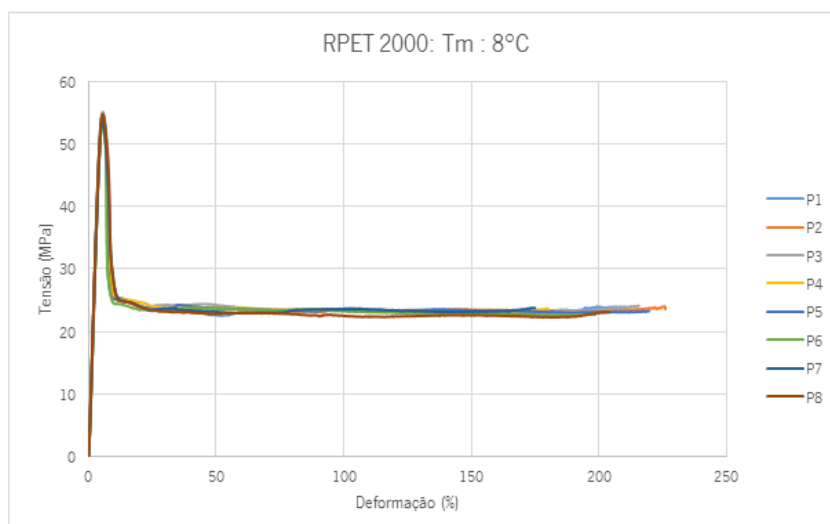


Figura 57 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2000 para a  $T_m$ : 8°C

Tabela 52 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2000 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2000 $T_m$ :8°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,22	54,30	5,50	23,80	210,00
Provete 2	1,21	53,70	5,40	23,57	226,11
Provete 3	1,23	55,10	5,60	24,10	215,70
Provete 4	1,18	54,10	5,60	23,70	180,01
Provete 5	1,20	54,50	5,60	23,30	219,70
Provete 6	1,20	53,60	5,50	22,72	198,60
Provete 7	1,21	53,60	5,50	23,77	174,98
Provete 8	1,23	54,70	5,40	23,10	204,07
<b>Média</b>	$1,21 \pm 0,02$	$54,20 \pm 0,52$	$5,51 \pm 0,08$	$23,51 \pm 0,41$	$203,65 \pm 17,15$

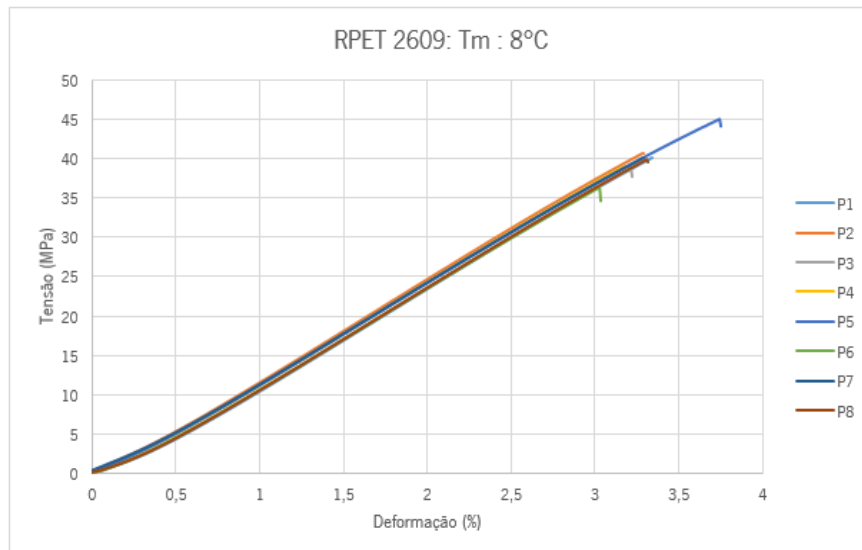


Figura 58 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2609 para a  $T_m$ : 8°C

Tabela 53 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2609 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2609 $T_m$ :8°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,21	-	-	40,04	3,3
Provete 2	1,24	-	-	40,50	3,3
Provete 3	1,21	-	-	38,70	3,2
Provete 4	1,22	-	-	39,00	3,2
Provete 5	1,22	-	-	44,00	3,7
Provete 6	1,21	-	-	34,60	3,00
Provete 7	1,22	-	-	40,20	3,3
Provete 8	1,22	-	-	39,80	3,3
<b>Média</b>	$1,22 \pm 0,01$			$39,61 \pm 2,42$	$3,29 \pm 0,18$

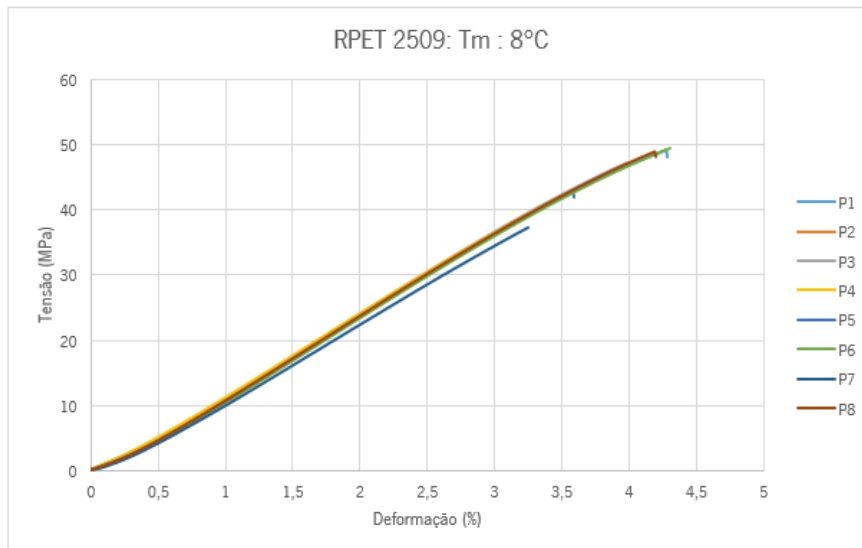


Figura 59 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2509 para a  $T_m$ : 8°C

Tabela 54 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2509 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2509 $T_m$ :8°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,21	-	-	49,13	4,27
Provete 2	1,21	-	-	36,90	3,05
Provete 3	1,22	-	-	47,10	3,98
Provete 4	1,22	-	-	43,50	3,60
Provete 5	1,21	-	-	41,90	3,60
Provete 6	1,21	-	-	49,40	4,30
Provete 7	1,21	-	-	39,01	3,20
Provete 8	1,22	-	-	48,07	4,10
<b>Média</b>	$1,22 \pm 0,01$			$44,38 \pm 4,48$	$3,76 \pm 0,45$

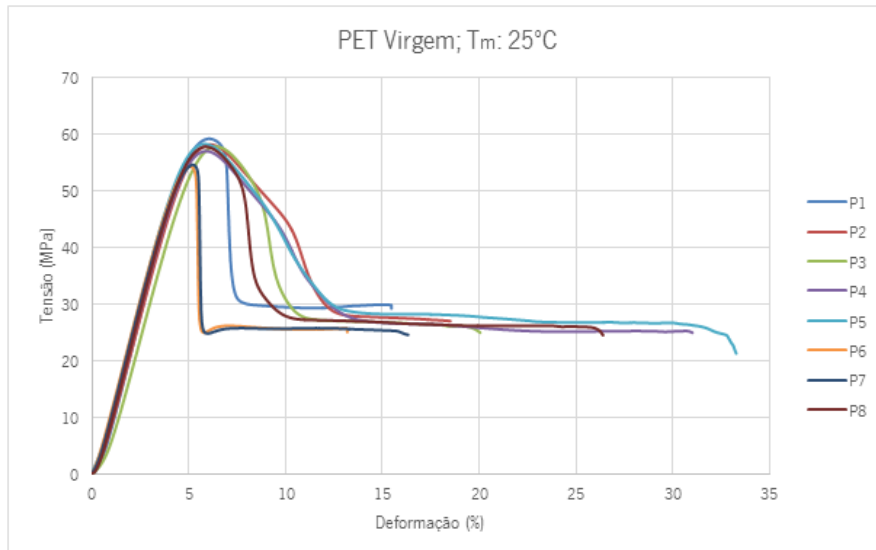


Figura 60 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o PET Virgem para a  $T_m$ : 25°C

Tabela 55 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do PET Virgem para a  $T_m$ : 25°C

PET Virgem $T_m$ :25°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,11	59,18	6,02	29,19	15,46
Provete 2	1,08	58,16	6,09	26,99	18,46
Provete 3	1,06	57,80	6,39	24,94	20,05
Provete 4	1,14	56,99	5,90	24,92	31,02
Provete 5	1,21	54,29	5,07	21,30	33,28
Provete 6	1,24	54,20	5,20	25,00	13,18
Provete 7	1,23	54,57	5,32	24,60	16,33
Provete 8	1,19	57,75	5,85	24,50	26,40
Média	1,16 ± 0,07	56,62 ± 1,84	5,73 ± 0,44	25,18 ± 2,50	21,77 ± 7,04



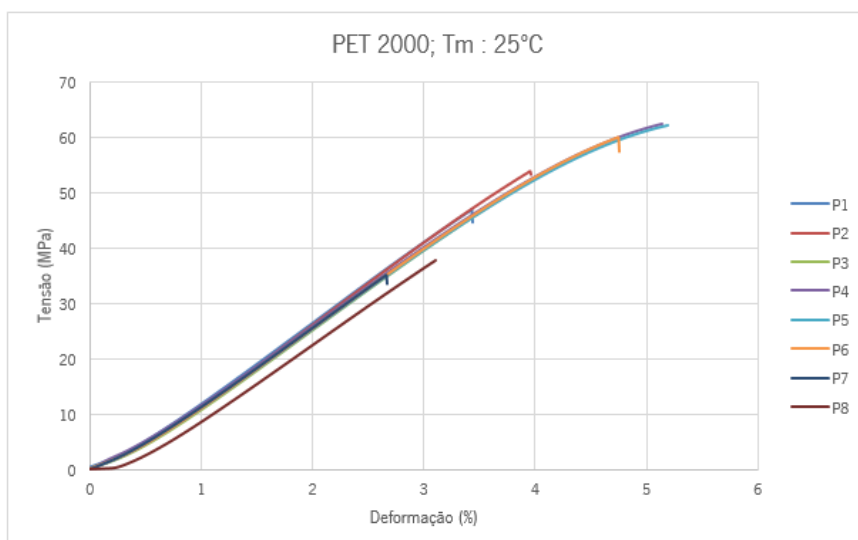


Figura 61 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2000 para a  $T_m$ : 25°C

Tabela 56 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2000 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2000 $T_m$ :25°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,34	-	-	47,01	3,43
Provete 2	1,32	-	-	53,90	3,96
Provete 3	1,27	-	-	55,73	4,28
Provete 4	1,29	-	-	62,47	5,13
Provete 5	1,28	-	-	62,12	5,19
Provete 6	1,30	-	-	57,56	4,75
Provete 7	1,29	-	-	33,44	2,66
Provete 8	1,20	-	-	37,73	3,10
Média	1,31 ± 0,04	-	-	51,25 ± 10,18	4,06 ± 0,88

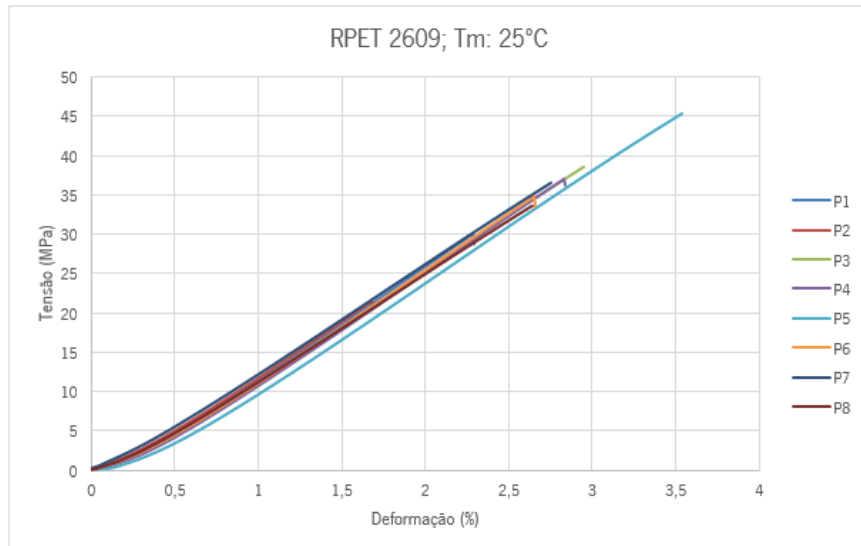


Figura 62 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2609 para a  $T_m$ : 25°C

Tabela 57 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2609 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2609 $T_m$ :25°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,32	-	-	28,78	2,29
Provete 2	1,33	-	-	21,05	1,69
Provete 3	1,31	-	-	38,47	2,94
Provete 4	1,31	-	-	37,04	2,84
Provete 5	1,24	-	-	45,32	3,54
Provete 6	1,31	-	-	33,60	2,65
Provete 7	1,33	-	-	36,45	2,76
Provete 8	1,30	-	-	33,66	2,64
<b>Média</b>	<b>1,31 ± 0,03</b>	-	-	<b>34,30 ± 6,69</b>	<b>2,67 ± 0,50</b>

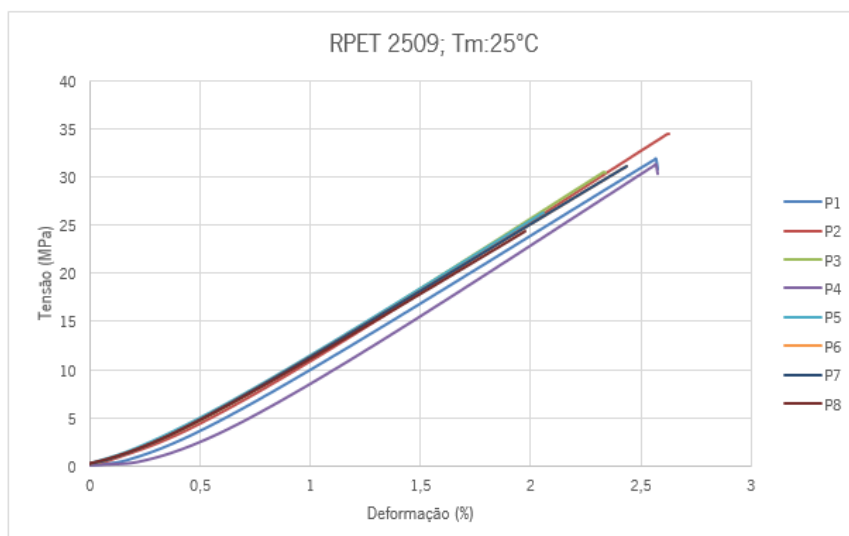


Figura 63 - Curvas de tensão-deformação obtidas para o RPET 2509 para a  $T_m$ : 25°C

Tabela 58 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração do RPET 2509 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2509 $T_m$ :25°C	M. Elasticidade (GPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
Provete 1	1,27	-	-	30,87	2,57
Provete 2	1,30	-	-	34,52	2,63
Provete 3	1,31	-	-	30,47	2,34
Provete 4	1,21	-	-	30,34	2,57
Provete 5	1,29	-	-	26,25	2,06
Provete 6	1,30	-	-	31,10	2,43
Provete 7	1,29	-	-	35,40	2,80
Provete 8	1,28	-	-	24,41	1,97
Média	1,28 ± 0,03	-	-	30,42 ± 3,46	2,42 ± 0,27

## Ensaio de impacto a corpos de prova

Tabela 59 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do PET Virgem para a  $T_m$ : 8°C

PET Virgem $T_m$ :8°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000790	0,31	3922,69
Provete 2	0,0000793	0,29	3657,96
Provete 3	0,0000792	0,30	3787,30
Provete 4	0,0000791	0,30	3792,94
Provete 5	0,0000792	0,31	3916,32
Provete 6	0,0000792	0,29	3663,65
Provete 7	0,0000793	0,30	3781,16
Provete 8	0,0000792	0,31	3913,27
Média	-	-	3804,41 ± 100,37

Tabela 60 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2000 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2000 $T_m$ :8°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000792	0,25	3156,09
Provete 2	0,0000792	0,26	3282,09
Provete 3	0,0000792	0,25	3156,09
Provete 4	0,0000792	0,27	3410,99
Provete 5	0,0000793	0,25	3153,41
Provete 6	0,0000792	0,27	3410,99
Provete 7	0,0000793	0,27	3405,68
Provete 8	0,0000792	0,22	2779,32
Média	-	-	3219,33 ± 199,40

Tabela 61 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2609 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2609 $T_m$ :8°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000792	0,22	2777,36
Provete 2	0,0000792	0,17	2147,81
Provete 3	0,0000792	0,17	2146,14
Provete 4	0,0000793	0,24	3024,93
Provete 5	0,0000790	0,17	2151,01
Provete 6	0,0000793	0,25	3153,41
Provete 7	0,0000792	0,25	3155,86
Provete 8	0,0000794	0,25	3150,55
Média	-	-	2720,49 ± 452,71

Tabela 62 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2509 para a  $T_m$ : 8°C

RPET 2509 $T_m$ :8°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000791	0,24	3034,56
Provete 2	0,0000791	0,12	1517,17
Provete 3	0,0000792	0,24	3031,99
Provete 4	0,0000792	0,23	2903,39
Provete 5	0,0000793	0,20	2520,60
Provete 6	0,0000792	0,20	2526,66
Provete 7	0,0000793	0,18	2268,69
Provete 8	0,0000792	0,22	2779,32
Média	-	-	2572,80 ± 472,72

Tabela 63 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do PET Virgem para a  $T_m$ : 25°C

PET Virgem $T_m$ :25°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000774	0,27	3486,89
Provete 2	0,0000771	0,24	3111,88
Provete 3	0,0000773	0,27	3493,03
Provete 4	0,0000777	0,26	3346,98
Provete 5	0,0000773	0,25	3233,65
Provete 6	0,0000772	0,26	3366,28
Provete 7	0,0000773	0,24	3104,92
Provete 8	0,0000776	0,25	3223,58
Média	-	-	3295,90 ± 142,45

Tabela 64 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2000 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2000 $T_m$ :25°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000775	0,14	1806,44
Provete 2	0,0000774	0,14	1807,85
Provete 3	0,0000781	0,12	1537,28
Provete 4	0,0000779	0,11	1412,34
Provete 5	0,0000779	0,13	1667,98
Provete 6	0,0000781	0,09	1152,96
Provete 7	0,0000775	0,13	1677,41
Provete 8	0,0000779	0,13	1669,28
Média	-	-	1591,44 ± 206,05

Tabela 65 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2609 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2609 $T_m$ :25°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000777	0,11	1414,79
Provete 2	0,0000777	0,12	1543,56
Provete 3	0,0000776	0,10	1289,43
Provete 4	0,0000781	0,11	1407,95
Provete 5	0,0000778	0,13	1670,73
Provete 6	0,0000776	0,10	1289,19
Provete 7	0,0000779	0,11	1412,46
Provete 8	0,0000781	0,12	1535,94
Média	-	-	1445,51 ± 122,86

Tabela 66 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto do RPET 2509 para a  $T_m$ : 25°C

RPET 2509 $T_m$ :25°C	Área (m <sup>2</sup> )	Energia absorvida (J)	Tenacidade (J/m <sup>2</sup> )
Provete 1	0,0000778	0,10	1285,06
Provete 2	0,0000781	0,10	1281,06
Provete 3	0,0000781	0,09	1151,96
Provete 4	0,0000780	0,10	1281,95
Provete 5	0,0000779	0,10	1283,06
Provete 6	0,0000779	0,08	1027,25
Provete 7	0,0000781	0,10	1281,06
Provete 8	0,0000781	0,08	1023,96
Média	-	-	1201,92 ± 110,17